



419334

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 632-Spa. 419334

F.E. 3-9-75

Int. Cl.:	C07D

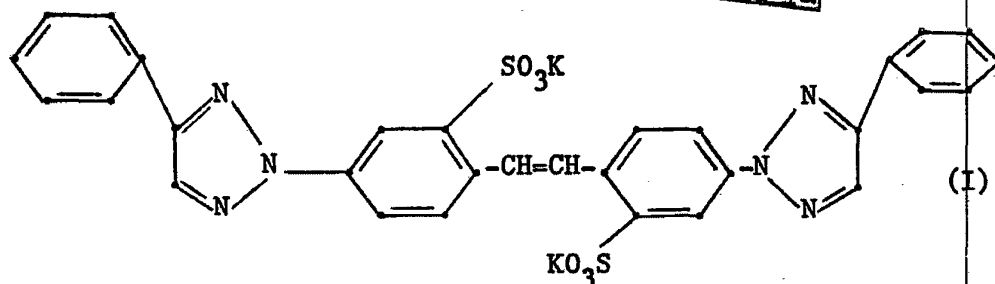
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO
DE ESTILBENO

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento para preparar el compuesto de estilbeno de fórmula



especialmente con tres modificaciones cristalinas de este compuesto, con un procedimiento para su obtención y con su empleo como blanqueador para agentes de lavado.

5. En la patente alemana 1.279.636 ya se describe el ácido sulfónico libre y la sal disódica del compuesto de fórmula (I). El ácido disulfónico libre y la sal disódica, en su incorporación en los agentes de lavado blanco, muestran la desventaja de teñir de verde el agente de lavado.

10. Este teñido disminuye considerablemente la importancia técnica del agente de lavado y con ello del blanqueador.

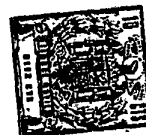
15. Sorprendentemente se ha descubierto que estas dificultades se pueden evitar mediante el empleo de la sal dipotásica, especialmente de la modificación β y de la modificación γ .

20. La sal dipotásica existe en 3 modificaciones que se caracterizan por los espectros de reflexión de rayos X. Se trata aquí de una modificación verde, en forma de agujas, la así llamada forma α , así como de dos modificaciones blancas amarillentas, la forma β y γ .

25. La obtención de la sal potásica de la fórmula (I) se efectúa por reacción del ácido disulfónico libre o bien de su sal sódica ácida o de la sal disódica en medio acuoso, preferentemente con cantidades como mínimo equimo-



5. lares de sales o bien compuestos potásicos, especialmente hidróxido potásico, carbonato potásico, cloruro potásico o sulfato potásico, a temperaturas entre 20 y 150° C, en caso dado bajo presión y en caso dado en presencia de disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como alcoholes, cetonas o ésteres, o bien mezclas de tales disolventes.
10. Ejemplos de alcoholes utilizables son metanol, etanol y isobutanol, para las cetonas, la acetona y metil-etilcetona, para los ésteres, el acetato de etilo y de butilo.
15. En una forma de ejecución preferente se agita la sal disódica en agua con cantidades como mínimo equivalentes y/o cloruro potásico, durante 5 minutos hasta 4 horas, a una temperatura de unos 90° a 120° C. A unos 100° C se forman aquí los cristales de la modificación γ , mientras que a unos 115° C se forman los cristales de la modificación β . Los cristales de la modificación β se caracterizan por un hábito especialmente basto que ya se puede apreciar en que los cristales separados de la lejía madre retienen solamente un 15 a 35 % de la lejía madre, lo que implica un efecto de purificación adicional.
20. Las tres modificaciones de la sal potásica se emplean como blanqueadores ópticos para agentes de lavado. Aquí, las formas β y γ se caracterizan porque, contrario a la forma α , después de la incorporación en un polvo de lavado de composición usual, no dan ningún teñido verde, lo que se aprecia especialmente al humedecer el polvo de lavado. Los mismos teñidos verdes se obtienen al emplear el ácido disulfónico libre del compuesto de fórmula
- 25.
- 30.



(I) o bien su sal disódica.

5. La ventaja del procedimiento preferente consiste en que esta forma cristalina, que no tinte el polvo de lavado, se obtiene directamente de la sal disódica bien sea de los polvos ya existentes y pastas aisladas o en la precipitación de la solución acuosa de la sal disódica que se forma después de la limpieza.

10. La obtención de la forma α del compuesto (I) se efectúa por neutralización del ácido disulfónico del compuesto (I) libre con lejía potásica o carbonato potásico en solución acuosa o suspensión a temperatura entre 20 y 110° C. La modificación α se obtiene aquí en forma de un cristalizado en forma de agujas de color verde claro.

15. La evaluación del diagrama de reflexión de rayos X de la forma α , con ayuda de la ecuación de Bragg, da los siguientes valores d. Las intensidades correspondientes son estimadas.

Valores d Å	Intensidad
16,86	100
12,39	30
5,79	60
3,78	40

20. Mediante calentamiento de la forma α del compuesto (I) en solución acuosa de carbonato potásico a temperaturas de 50 a 150° C, en caso dado bajo presiones hasta 10 atmósferas, se obtiene la forma β cristalina blanca amarillenta. Como la forma β se obtiene en cristales relativamente grandes, hasta 1 mm de longitud, se

25.



5. emplea para la caracterización del producto una comprobación monocristalina por rayos X. Aquí se obtuvo una simetría monoclínica. El grupo espacial es p^2_1/b (según Hermann-Mauguin) o bien C_{2h}^5 (según Schönflies). El ángulo monoclinico α asciende a $80,714 \pm 0,003^\circ$, el volumen de célula $3146,8 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$, la longitud del eje orto $a = 9,6381 \pm 0,0004 \text{ \AA}$.

En la evaluación del polvo de la forma β se midieron los siguientes valores d e intensidades.

10.

Valores d [\AA]	Intensidades (estimadas)
20,20	100
3,99	50
3,69	50
2,91	30

La forma β se obtiene, como ya se ha descrito, ventajosamente de la sal disódica directamente.

15. Además de la forma α y β del compuesto de fórmula (I) existe una forma γ , que se obtiene por ejemplo al calentar la forma α en alcoholes acuosos a temperaturas de 50 a 120° . La forma γ se compone de finos cristales en forma de agujas blanco-amarillentas que por lo general tienen una longitud de 20 a 50μ . La comprobación por rayos X de la forma γ dió los siguientes valores d e intensidades:

20.

Valores d \AA	Intensidades (estimadas)
19,97	100
6,45	40
4,89	30
3,60	80

419334

- 6 -



5. Como medios blanqueadores para los polvos de lavado se emplean en la práctica las formas β y γ del compuesto de fórmula (I) que dan una tonalidad blanca del material textil muy buena, especialmente en la celulosa y poliamidas sintéticas. Las formas β y γ se incorporan en los polvos de lavado en forma de polvos por multuración con, por ejemplo, carbonato potásico o granulados finos que se obtienen por secado por pulverización.

Ejemplo 1

10. 62,6 g. de ácido 4,4'-bis-[4-fenil-v-triazolil-(2)7]-estilben-2,2'-disulfónico, con un contenido en sal disódica de un 30 %, se suspenden en 500 g. de agua y se neutraliza con una solución de 5,6 g. de hidróxido potásico en 50 cc de agua. La mezcla se agita durante 2 horas a 60° C. Mediante adición de ulterior lejía potásica se ajusta en caso dado al pH a 7 - 8. Se separa por succión a temperatura ambiente, se lava en porciones con 100 cc de agua y se seca a 50° C en el armario secador en vacío hasta peso constante. Se obtienen 68 g. de la forma α del compuesto de fórmula (I).

15.

20.

Ejemplo 2

25. 62,6 g. de ácido 4,4'-bis-[4-fenil-v-triazolil-(2)7]-estilben-2,2'-disulfónico se neutralizan como se ha descrito en el ejemplo 1, la suspensión de la sal potásica se mezcla con 10 g. de potasa y la mezcla se calienta entonces durante 4 horas en el autoclave a 120° C. El cristalizado formado se separa por succión a 40° C, se lava con 100 cc de una solución al 1 % de carbonato potásico y se seca en el armario secador en vacío hasta peso constante. Se obtienen 65 g. de la forma β del compuesto de

30.



fórmula (I).

Ejemplo 3

5. 70,2 g. de la modificación α se disuelven claramente en 2600 cc de agua a 95 - 98° C y con poca solución de hidróxido potásico se ajusta a un pH de 10. La solución obtenida se enfría en el transcurso de 2 horas a 20 - 25° C. El producto precipitado se separa por succión, se lava con 500 cc de agua y a 50° C se seca en vacío. Se obtienen 63 g. de la modificación γ de la sal potásica de fórmula (I).

10.

Ejemplo 4

15. 22 g. de disodio-4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-2)-estilben-2,2'-disulfonato se agitan en 300 cc de agua y la suspensión se mantiene durante 10 minutos a 90° C. Se agregan entonces 10 g. de carbonato potásico y la mezcla de reacción se mantiene en el recipiente cerrado durante 4 horas a una temperatura de 115° C. Después de este periodo de tiempo, se enfría, los cristales precipitados se separan por succión y se lava con 100 cc de solución al 5 % de carbonato potásico. Se obtienen 26,5 g. de una masa cristalina húmeda que contiene un 18 % de lejía madre; después de secar quedan 22,5 g. de un polvo cristalino, solo ligeramente teñido de amarillo, de la modificación β de la sal potásica de fórmula I.

20.

Ejemplo 5

25. 129,5 g. de una pasta acuosa conteniendo un 22 % de disodio-4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-2)-estilben-2,2'-disulfonato se agitan con 325 cc de agua. A 90° C se agregan 13 g. de carbonato potásico y la mezcla se mantiene en recipiente cerrado durante 4 horas a 115° C. Después

30.



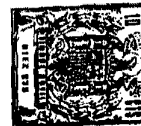
5. de enfriar, se obtienen, por succión y lavado en solución al 5 % de carbonato potásico, 42 g. de una masa cristalina húmeda que contiene un 33 % de lejía madre; después de secar quedan 28 g. de un polvo cristalino, solo ligeramente teñido verdoso-amarillento, de la modificación β de la sal potásica de fórmula I.

Ejemplo 6

10. 350 cc de una solución obtenida según los métodos de purificación usuales, que contienen 11 g. de disodio-4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-2)-estilben-2,2'-disulfonato se mezclan a 100° C, gota a gota, con una solución de 5 g. de carbonato potásico en 10 cc de agua. Después de una hora a 100° C se agregan 5 g. de cloruro potásico y después de otra hora a 100° C la suspensión se enfría a
15. temperatura ambiente. Se separa por succión y el cristalizado se lava con 50 cc de solución al 5 % de carbonato potásico. Rendimiento 16,4 g. de cristales húmedos, esto es 11,5 g. de dipotasio-4,4'-bis-(4-fenil-v-triazolil-2)-estilben-2,2'-disulfonato en forma de un polvo cristalino, ligeramente amarillento, de la modificación γ .
- 20.

Ejemplo 7

25. Una solución de 10 g. (unos 15 moles) de la sal disódica del ácido 4,4'-bis-[4-fenil-v-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico en 300 cc de agua se mezcla a 95° C, bajo agitación, con 4,5 g. (60 mmol) de cloruro potásico. Se agita aún durante 5 minutos a 95 - 100° C, la sal dipotásica blanca tirando a amarillo, que se precipita inmediatamente en forma cristalina, se deja sedimentar mientras se enfría, se separa por succión a unos 30° C y
30. se seca. Se obtienen 10 g. de sal dipotásica blanca tiran-



do a amarillento.

Ejemplo 8

5.

Para la obtención de un agente de lavado se dejan esponjar primeramente 2,5 g. de carboximetilcelulosa en 40 cc de agua fría, bajo agitación se agregan entonces 40 g. de dodecilbencenosulfonato, 65 g. de tripolifosfato sódico y 15 g. de silicato de sodio (al 65 %) y se introduce una suspensión de 200 mg de la modificación γ del compuesto de fórmula (I) en 10 cc de agua. Se agita durante 5 minutos a 50° C, se seca en un secador de doble cilindro a 130° C y se tamiza a través de un tamiz de 2 mm de ancho de malla. Se obtienen unos 110 g. de un polvo de lavado blanco.

10.

15.

Empleando, en lugar de la forma γ , la forma β , se obtiene asimismo un agente de lavado con excelentes propiedades. Al humedecer el polvo de lavado con agua no se presenta ningún coloreamiento.

20.

La modificación α verde, en forma de agujas, suministra en forma similar como la sal disódica y el ácido disulfónico libre del compuesto de fórmula (I), un polvo de lavado verde.

N O T A

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Alemania, bajo el número P 22 48 820.6 de 5 de octubre de 1972, acogiéndose por lo tanto

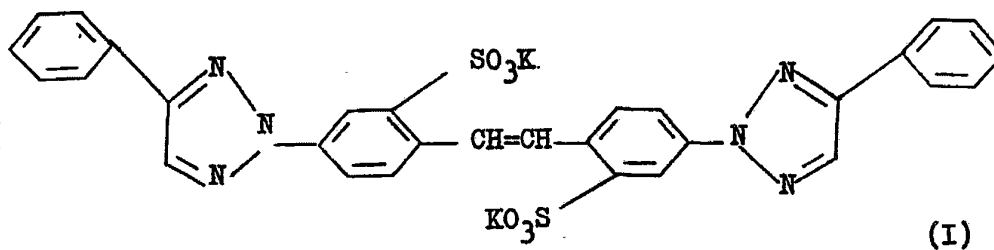
30.

419334 10 -



5. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO DE ESTILBENO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de un compuesto de estilbena, de fórmula:

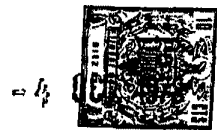


10. caracterizado porque el ácido disulfónico libre del compuesto (I), su sal sódica ácida o su sal disódica, se ha ce reaccionar, en un medio acuoso, con sales o bien compuestos potásicos.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 20 y 150°C, en caso dado bajo presiones hasta 10 atmósferas.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se trabaja en agua con hidróxido potásico y/o carbonato potásico y/o cloruro potásico.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal disódica en agua se calienta con carbonato potásico y/o cloruro potásico a una temperatura de 90 a 120°C.



5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja en presencia de alcoholes, cetonas o ésteres.

5. 6ª.- Procedimiento para la obtención de un compuesto de estilbeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 4 OCT. 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEES Y MUDER
p. Firmados L. Gato Fernández