



ESPAÑA

ES	NUMERO	423.484	A1
	FECHA DE PRESENTACION	21.2.1974	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 2521/73	21.2.1973	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D // C11D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ESTILBENO QUE CONTIENEN GRUPOS SULFO.

71 SOLICITANTE (S) SANDOZ A.G., entidad suiza.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Basilea, Suiza.
--

72 INVENTOR (ES) Curt Muller y Hans-Rudolf Schmid
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET
--



423484

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3464

3700/JK/ce

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE
ESTILBENO QUE CONTIENEN GRUPOS SULFO.

=====

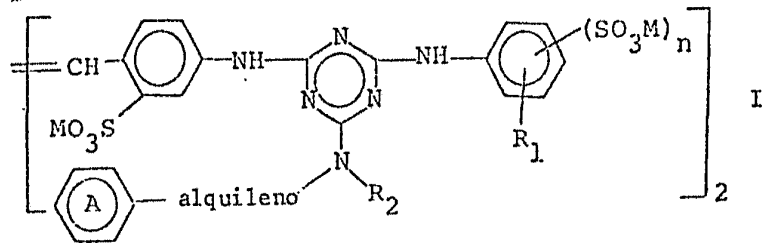
Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la obtención de derivados de estilbeno
que contienen grupos sulfo.

De acuerdo con la invención, se propor-
cionan compuestos que corresponden a la fórmula I:

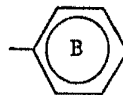
5



en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo inferior;

R_2 significa un átomo de hidrógeno; un grupo cicloalquilo sin sustituir o sustituido por uno o por más grupos alquilo inferiores; un grupo alquilo inferior sin sustituir o sustituido por un grupo hidroxilo, alcoxi inferior o hidroxialcoxi inferior o bien por un radical de fórmula (a)

5



(a);

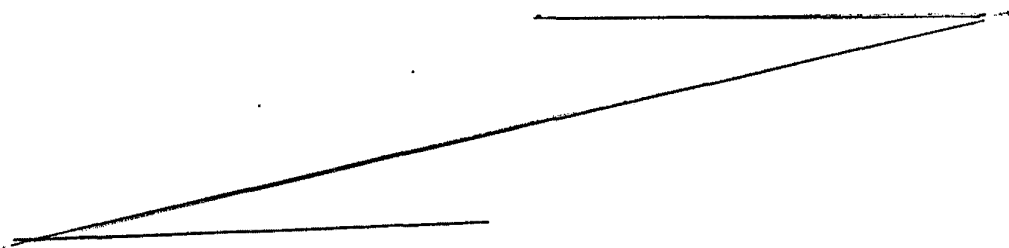
M significa un átomo de hidrógeno o un equivalente de un catión incoloro;

10

n significa 1 ó 2;

y los ciclos A y B son sin sustituir o están sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, ciano y grupos SO_3M ;

15





los citados compuestos contienen, como mínimo, seis grupos SO_3M por molécula.

Como ejemplos de grupos alquilo y alcoxi inferiores en los compuestos de fórmula I entran en consideración, por ejemplo, los grupos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y, de preferencia, 1 ó 2 átomos de carbono. Los grupos alquilo o alcoxi inferiores que contienen 3 o más átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados. Como ejemplos específicos de grupos alquilo inferiores o de mitades alquilo en grupos alcoxi inferiores pueden citarse: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo terc., n-pentilo, isopentilo, n-hexilo e isoctilo.

Cualquiera de las mitades alquilo inferiores, sustituidas por un grupo hidroxilo o alcoxi, contienen preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, de preferencia 2 ó 3 átomos de carbono. Entre los grupos alquilo inferiores, sustituidos por hidroxilo, se prefieren el β -hidroxietilo y el β -hidroxipropilo, en particular el β -hidroxietilo.

Por el término "halógeno" tal como se usa aquí se entiende flúor, cloro o bromo, prefiriéndose como halógeno el cloro.

Como grupos cicloalquilo entran en consideración el ciclo-pentilo y el ciclohexilo, prefiriéndose entre el ciclohexilo el grupo cicloalquilo. Los citados grupos pueden estar sustituidos por uno o por más grupos alquilo inferiores, preferiblemente por 1 a 3 grupos alquilo inferiores; como ejemplos de tales grupos cicloalquilo

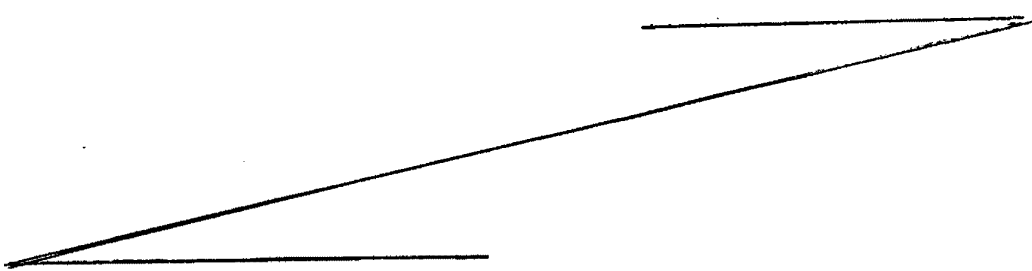


sustituídos pueden darse el mono-, di- y tri-metilciclohexilo y
-etil-ciclohexilo.

En los compuestos de fórmula I, el radical alquileo con-
tiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono y, cuando contiene
5 2 o más átomos de carbono, puede ser lineal o ramificado. Entre ta-
les radicales se incluyen el metileno, etilideno, etileno, 1- ó 2-
metiletileno, trimetileno, 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butileno, 1,1,3-
trimetil-tetrametileno e isooctileno, por ejemplo 6,6-dimetilhexa-
metileno o 6-metilheptametileno. Se prefiere que el radical alquileo-
10 no contenga de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia, 1 ó 2 átomos
de carbono.

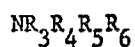
Cuando el ciclo A o B está sustituido, los sustituyentes
para cada uno de dichos ciclos se seleccionan preferiblemente entre
1 y 3 grupos alquilo inferiores, 1 ó 2 grupos alcoxi inferiores, áto-
15 mos de halógeno, un grupo ciano y un grupo SO_3M . Como ejemplos de
ciclos A o B sustituidos pueden citarse el metilfenilo, en parti-
cular o- ó p-metilfenilo, etilfenilo, en particular p-etilfenilo,
2,4,6-trimetilfenilo, 2- ó 3-metoxi-4- ó 5-metilfenilo, 3-metil-4-
metoxifenilo, 2-, 3- ó 4-metoxifenilo, 4-clorofenilo, 2,4- ó 2,5-
20 diclorofenilo, 4-cianofenilo, 4-sulfofenilo, 2- ó 3-metil-4-sulfo-
fenilo y 4-butyl terc.-oxifenilo. Se prefiere que los ciclos A y B
no contengan un grupo SO_3M y que cada uno de ellos quede, preferi-
blemente, sin sustituir.

Cuando M significa un equivalente de un catión incoloro,
25 como ejemplos para tal M pueden citarse los cationes incoloros





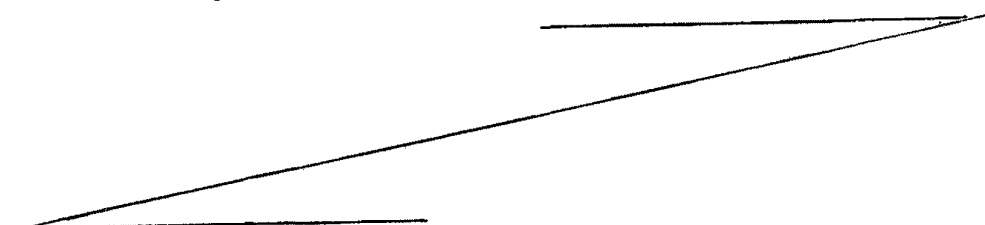
normalmente empleados en los agentes de blanqueo ópticos, por ejemplo metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio, metales alcalino-térreos, por ejemplo magnesio, calcio y estrontio, así como amonio y amonio sustituido, por ejemplo, los que corresponden a
5 la fórmula



en la que cada una de R_3 , R_4 , R_5 y R_6 significa, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono, siendo dicho grupo alquilo sin sustituir o estando sustituido por 1 o por 2 grupos hidroxilo, preferiblemente por un grupo hidroxilo;
10

como ejemplos de tales cationes amonio pueden darse los iones mono-, di- y tri-etanolamónio. Ha de entenderse que M , aunque por motivos de facilidad está indicada aquí como monovalente, también puede ser multivalente, en particular divalente, por ejemplo en los casos en los que significa un catión de metal alcalino-térreo. En tal caso de multivalencia, el catión apropiado se divide entre suficientes mitades sulfoaniónicas con el fin de proporcionar el compuesto particular de fórmula I eléctricamente neutro.
15

El símbolo n significa preferiblemente 2; uno de los dos grupos SO_3M correspondientes se halla preferiblemente en la posición orto con respecto al grupo $-NH-$, mientras que el otro de los grupos $-SO_3M$ se halla preferiblemente en la posición para o en la
20

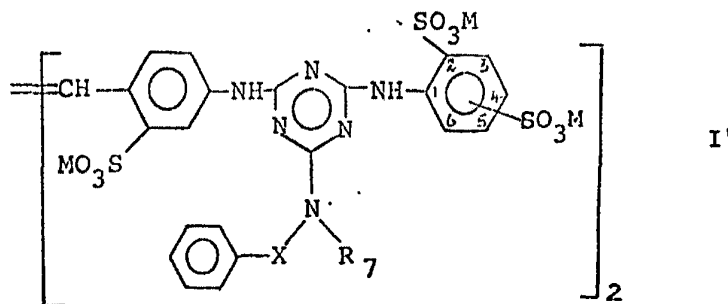


posición meta, prefiriéndose la posición meta.

Un grupo preferido de compuestos según la invención, comprende aquellos compuestos de fórmula I, en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno. Otro grupo preferido está representado por la fórmula I, en la que R_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo o bencilo. En los compuestos de fórmula I, el radical alquileo contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. El ciclo A o el ciclo B queda preferiblemente sin sustituir.

Un grupo aún más preferido de compuestos según la invención comprende los compuestos de fórmula I, en la que R_1 y R_2 , el radical alquileo y los ciclos A y B quedan restringidos a las mitades descritas en el párrafo anterior.

Entre los compuestos de la invención particularmente preferidos se incluyen los que corresponden a la fórmula I':



en la que R_7 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, isopropilo, β -hidroxietilo o bencilo;

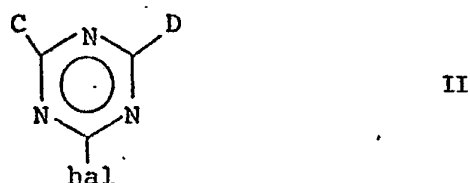


X significa metileno, etileno, tri- o tetra-metileno, $-(CH_2)_2CH(CH_3)-$ o etilideno; y

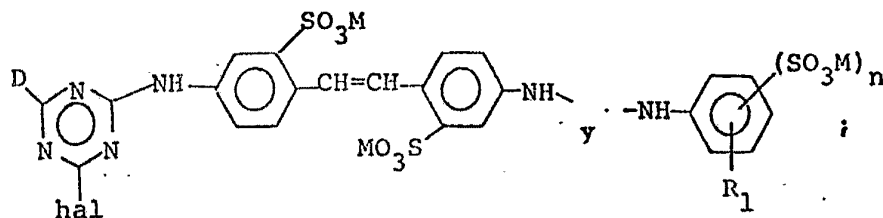
M es tal como definida más arriba, pero significa preferiblemente un metal alcalino, particularmente sodio, y la segunda mitad SO_3M en el grupo fenilo 2- (SO_3M) -sustituido está unida bien en la posición 4, bien en la posición 5.

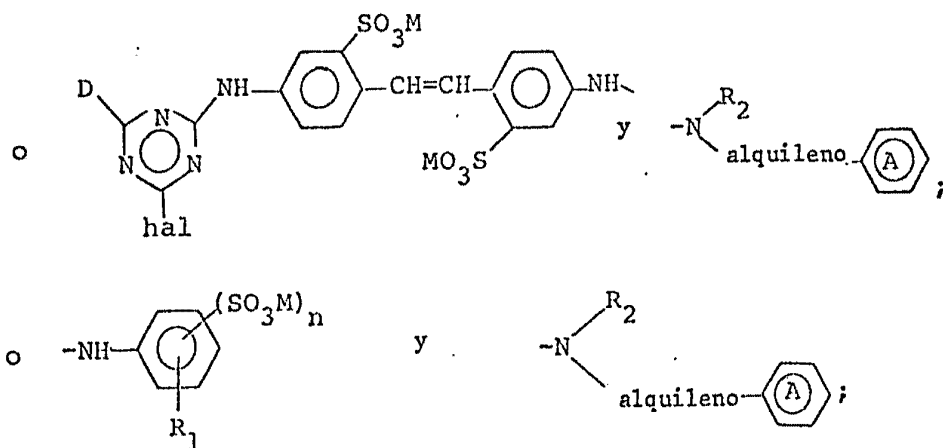
Entre los compuestos aún más preferidos de la invención se incluyen los compuestos que corresponden a la fórmula I', en la que X significa metileno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula I, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un haluro de cianurilo de fórmula II:

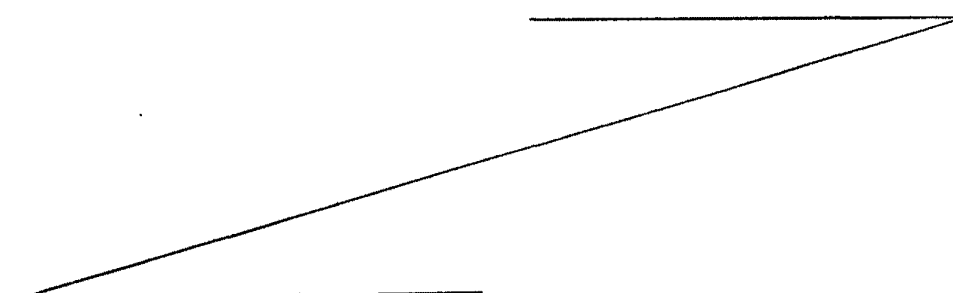
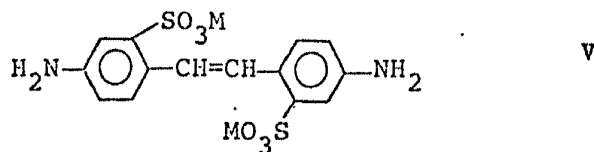
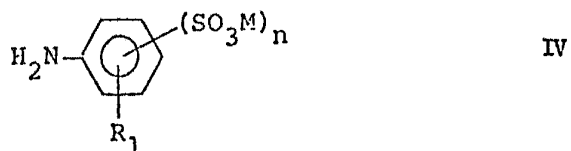
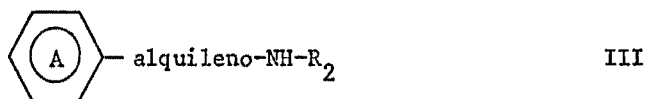


en la que C y D significan, respectivamente, los grupos



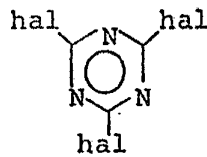


y hal significa un átomo de halógeno;
con una amina de fórmula III, IV o V, respectivamente:





Ha de entenderse que cada uno de los tres materiales de partida alternativos, correspondientes a la fórmula II, pueden ser preparados por reacción de un haluro de cianurilo de fórmula VI:



VI

con las aminas CH y DH, en secuencia cualquiera.

5 Como material de partida de fórmula II se prefiere uno, en el que el átomo de halógeno señalado por "hal", sea un átomo de cloro.

En cada uno de los métodos alternativos del proceso de la invención, la etapa de reacción puede realizarse de acuerdo con un método en sí conocido, manteniéndose generalmente la temperatura de la reacción preparatoria entre 80° y 100°C, y el pH entre 4 y 10. En el transcurso de la reacción, el ácido halogenhídrico que viene a liberarse es convenientemente eliminado del sistema por neutralización con una base, por ejemplo un hidróxido, bicarbonato o carbonato de metal alcalino, o una amina terciaria orgánica, tal como tri-(2-hidroxi-
10 etil)-amina.
15

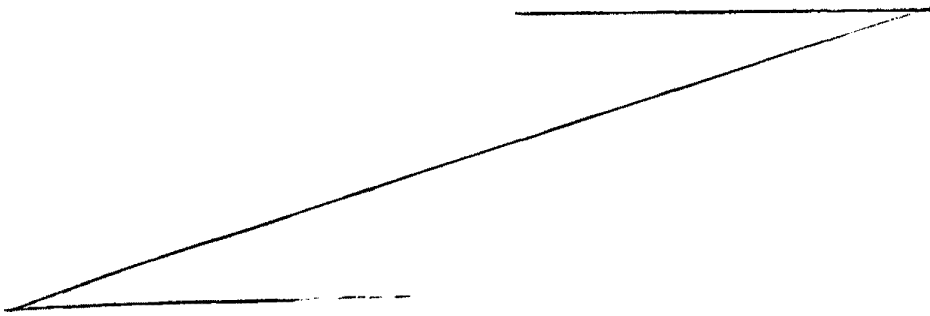
Como materiales de partida de fórmula IV entran en consideración los ácidos mono- o, preferiblemente, di-sulfónicos o sus sales apropiadas, por ejemplo ácido 1-amino-2-metilbenceno-4,5- 6



-4,6-disulfónico, ácido 1-amino-3-metilbenceno-2,4- ó -4,6-disulfónico, ácido 1-amino-4-metilbenceno-3,5-disulfónico, ácido 1-amino-4-metilbenceno-3,5-disulfónico, ácido 1-amino-3-clorobenceno-4,6-disulfónico, ácido 1-amino-4-clorobenceno-3,6-disulfónico y, de preferencia, ácido 1-aminobenceno-3,5-disulfónico, prefiriéndose, ante todo, el ácido 1-aminobenceno-2,4- y -2,5-disulfónico.

La proporción molar a la cual conviene hacer reaccionar el compuesto de fórmula II con uno de los compuestos de las fórmulas III, IV y V, dependerá de la naturaleza del compuesto apropiado de la fórmula III, IV o V. Si este último compuesto corresponde a la fórmula III o a la fórmula IV, conviene hacer reaccionar los compuestos de las fórmula II y III o IV en proporciones aproximadamente equimolares; en cambio, si se hacen reaccionar juntamente los compuestos de las fórmulas II y V, conviene hacer reaccionar 2 moles del compuesto de fórmula II con 1 mol aproximadamente del compuesto de fórmula V.

En cuanto a la formación del material de partida de fórmula II a partir de un haluro de cianurilo de fórmula VI y de las aminas CH y DH, convienen los mismos principios al elegir las proporciones molares adecuadas de los materiales de partida según lo evidencia el párrafo anterior. De acuerdo con esto, conviene hacer reaccionar 2 moles del compuesto de fórmula II con aproximadamente 2,2 ó 1 moles, respectivamente, del compuesto de fórmula III, IV o V y luego con aproximadamente 2, 1 ó 2 moles, respectivamente, del compuesto de fórmula IV, V o III.

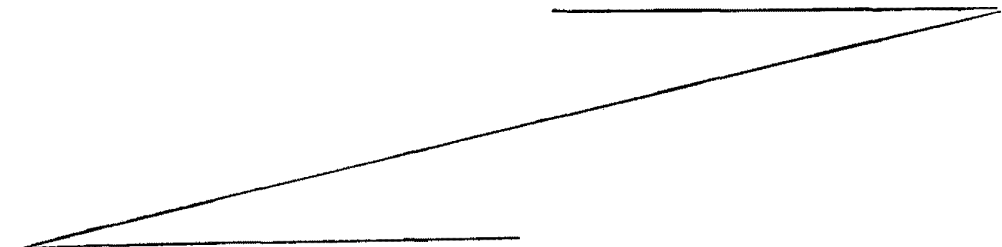




Cada una de las etapas de la reacción que lleva a la obtención de los materiales de partida de fórmula II puede efectuarse de acuerdo con métodos en sí conocidos, según los cuales el primer átomo de halógeno del haluro de cianurilo de fórmula VI es reemplazado por un radical derivado de uno de los compuestos de las fórmulas III, IV y V, a temperaturas que oscilan generalmente entre 0° y 15°C y a un valor pH de 1 a 7, mientras que el segundo halógeno del mismo es reemplazado por el radical apropiado, según más arriba mencionado, a temperaturas entre 20° y 60°C y a un valor pH entre 4 y 8. En cada uno de los casos, el ácido halogenhídrico apropiado, liberado durante el transcurso de cada una de las etapas de reacción, es convenientemente eliminado del sistema por neutralización con una base, por ejemplo un hidróxido, bicarbonato o carbonato de metal alcalino, o una amina orgánica terciaria, por ejemplo la tri-(2-hidroxietil)-amina.

Se ha de entender que, en total, el esquema de reacción, que proporciona un compuesto de fórmula I según la invención partiendo desde el haluro de cianurilo de fórmula VI, consiste en hacer reaccionar dicho haluro de cianurilo de fórmula VI con los compuestos de las fórmulas III, IV y V, en secuencia cualquiera. Conviene, sin embargo, de hacer reaccionar el compuesto de fórmula II, primero con el compuesto de fórmula IV, luego con el compuesto de fórmula V y, finalmente, con el compuesto de fórmula III.

Los compuestos de fórmula I pueden aislarse y purificarse de acuerdo con métodos conocidos.

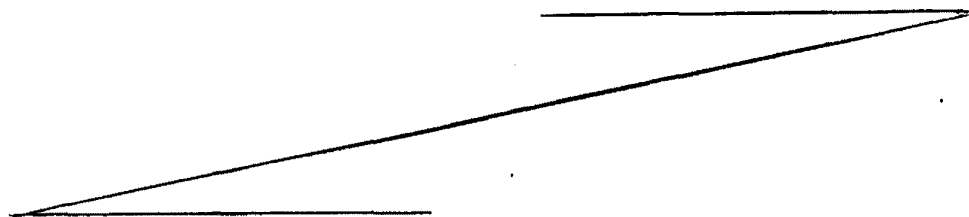




Como puede apreciarse, el significado particular de M puede ser introducido durante la producción de los compuestos de fórmula I, por ejemplo empleando materiales de partida en los cuales M tiene tal significado, o bien empleando agentes reguladores del pH, tales como sosa cáustica para dar el significado de sodio, etc. Alternativamente, el significado de M, tal como obtenido inicialmente en los compuestos de fórmula I, puede intercambiarse, de manera convencional, por cualquier otro significado deseado para M.

Los compuesto de fórmula I son útiles como agentes blanqueadores ópticos.

Los compuestos de fórmula I son fácilmente solubles en agua, particularmente cuando existen en la forma de sales de metal alcalino, de metal alcalino-térreo o de amonio, especialmente sales de di- o tri-etanolamónio. Además, a partir de los compuestos pueden prepararse soluciones orgánicas, orgánicas acuosas o soluciones acuosas concentradas que contienen, por ejemplo, hasta un 30% aproximadamente del compuesto de fórmula I soluto en ausencia de un auxiliar de la disolución, o bien que contienen, por ejemplo, el compuesto de fórmula I soluto en una concentración de un 50% aproximadamente, particularmente en los casos en que dicho compuesto está en forma altamente libre de sal, en presencia de un auxiliar de la disolución. Entre los auxiliares de la disolución, apropiados para la disolución de los compuestos de fórmula I, entran en consideración: urea, tri-etanolamina y glicoles, por ejemplo etileno- y propileno-glicoles, así como éteres poliglicólicos de un peso molecular hasta 1.000 apro-





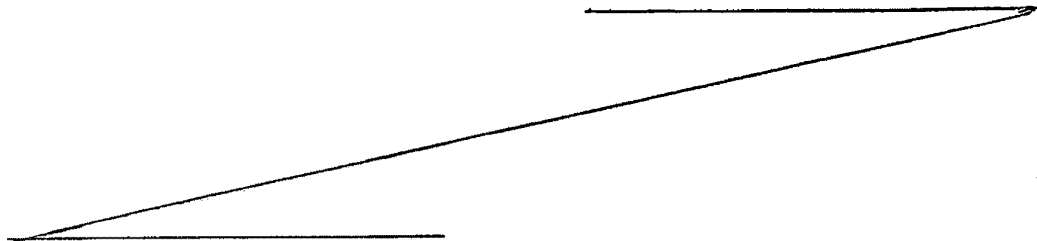
ximadamente, y mezclas de los mismos.

El empleo de tales preparaciones líquidas hace posible que los compuestos de la invención, que tienen propiedades fluorescentes, puedan aplicarse convenientemente a los sustratos como blanqueadores ópticos. Una preparación líquida tal tiene preferiblemente la composición siguiente, en la que todos los porcentos se entienden en peso:

- 20-25% de compuesto de fórmula I en forma altamente purificada, o sea, en una forma sustancialmente libre de sal,
- 10-30% de auxiliar de la disolución, por ejemplo tal como antes ejemplificado,
- 70-20% de agua.

Los glicoles o éteres poliglicólicos inferiores (por ejemplo éteres dietileno-glicólicos o éteres trietileno-glicólicos o los éteres propileno-glicólicos correspondientes) o mezclas de los mismos, utilizados como auxiliares de la disolución, pueden al mismo tiempo servir, en parte, como disolventes. Además, los citados auxiliares de la disolución pueden reemplazar completamente el agua en las composiciones, de modo que en tales casos el auxiliar de la disolución constituye un disolvente por sí solo para los compuestos de la invención. Una composición aún más preferida de un preparado líquido que contiene un compuesto según la invención y que está exento de agua, es la siguiente: (todos los porcentos se entienden en peso)

- 20-50% de compuesto de fórmula I en forma sustancialmente libre de sal,
- 5-50% de glicoles o éteres poliglicólicos de bajo peso molecular,





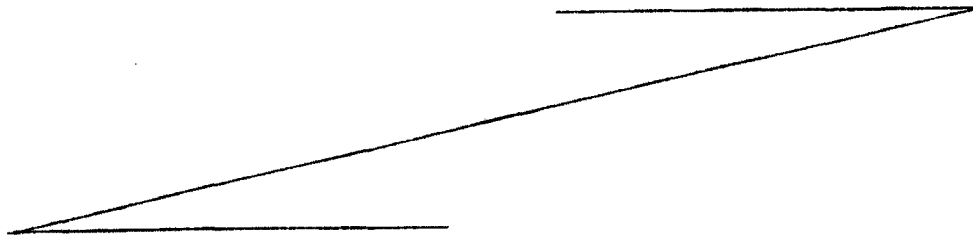
o mezclas de los mismos,

75-0 % de agua.

Los compuestos de fórmula I son particularmente adecuados para el blanqueo óptico de compuestos orgánicos altamente poliméricos, por ejemplo celulosa natural o regenerada, poliamidas naturales o sintéticas y plásticos, por ejemplo poliuretano, y resinas sintéticas. Por lo general, también se emplean agentes aglutinantes en los procesos de blanqueo, por ejemplo en la producción de papel, especialmente en el tratamiento de la superficie, así como en los procesos de apresto de materiales textiles, particularmente en los aprestos de alto grado.

Gracias a su buena solubilidad en agua, los compuestos de fórmula I son adecuados para el blanqueo óptico de papel en la masa. Además, gracias a su sustantividad relativamente reducida, los compuestos son apropiados para el blanqueo de papel por el procedimiento de inmersión, o para el blanqueo de textiles, especialmente de textiles celulósicos y géneros no tejidos, según el proceso de fulardeo. Los compuestos pueden usarse asimismo para el blanqueo de poliamidas desde un baño ácido, o para el blanqueo de nylon o de celulosa regenerada en la masa de hilatura.

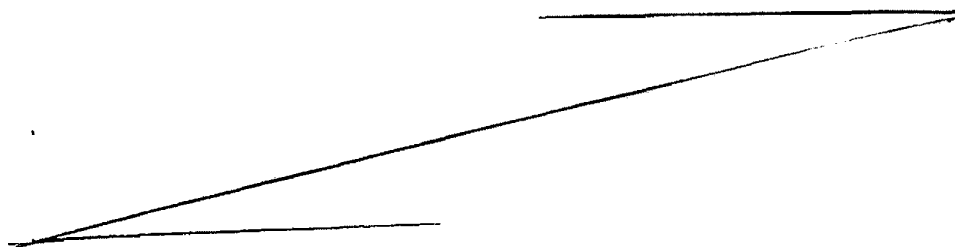
En la aplicación de los compuestos como blanqueadores ópticos para papel, conviene utilizarlos después de la formación en hojas, especialmente por pasar las hojas por soluciones de encolado, según se opera en prensas encoladoras (size press) o bien por recubrimiento de la superficie de los papeles con pastas de recubrimiento.





En la aplicación a textiles, conviene emplear los compuestos desde un baño de resina sintética, preferiblemente para el apresto de algodón y, en particular, para el apresto antiarrugable.

5 Para el blanqueo óptico de papel en la masa, conviene utilizar los blanqueadores ópticos en una proporción de un 0,01 y un 0,5% en peso, basado en la celulosa secada al aire. Para el tratamiento de papel en la encoladora, conviene utilizar baños de encolado que contienen entre 0,3 y 8 g, preferiblemente entre 0,5 y 6 g de blanqueador óptico por litro de baño de tratamiento. La cantidad del agente
10 blanqueador dependerá, naturalmente, de la cantidad y clase del agente aglutinante utilizado, así como del papel y del grado de blanco requerido. Por lo general, la concentración del agente aglutinante es del orden de un 2 a un 15%, basado en el líquido de baño. Para el tratamiento de la superficie de papeles, el licor de tratamiento
15 en el baño puede contener asimismo otros aditivos, por ejemplo pigmentos blancos o agentes de carga, por ejemplo para la masa de recubrimiento. Tales aditivos constituyen normalmente entre un 10 y un 65% en peso de la masa de recubrimiento. Los agentes aglutinantes presentes constituyen normalmente entre un 5 y un 25% en peso, y los
20 blanqueadores ópticos aproximadamente entre 0,3 y 6 g por litro de masa de recubrimiento. Entre los agentes aglutinantes se incluye el almidón hidrolizado, alginatos, gelatina, alcohol polivinílico, pirrolidona polivinílica, carboximetil-celulosa, caseína, proteína, cloruro de polivinilideno o mezclas de tales agentes aglutinantes. De
25 entre los citados agentes aglutinantes se prefieren almidón hidrolizado

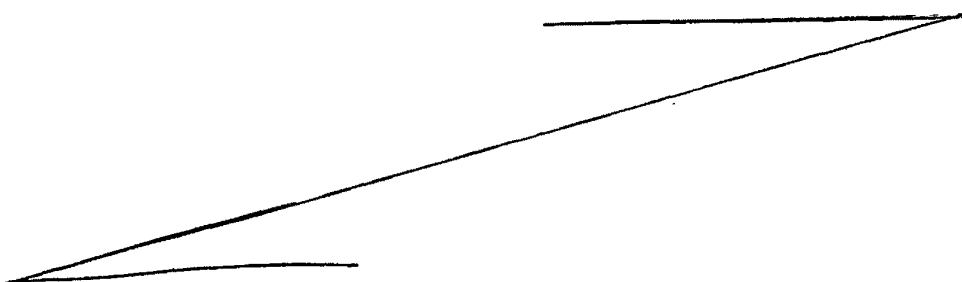




zado, alcohol polivinílico y carboximetil-celulosa. Agentes aglutinantes apropiados son asimismo las dispersiones acuosas de resina sintética basadas en la copolimerización de resinas acrílicas o resinas de butadieno/estireno, pudiendo estar presente la resina sintética en una cantidad del 50% aproximadamente. Entre los pigmentos blancos apropiados o agentes de carga se incluyen los agentes normalmente utilizados, tales como china clay, carbonato de calcio, blanco satén, blancfix, óxido de titanio, talco y silicatos de aluminio precipitados, así como las mezclas de los mismos.

Además, las pastas de recubrimiento pueden contener convenientemente poli- o meta-fosfatos hidrosolubles y, como agentes humectantes, éteres alcohólicos o alquifenol poliglicólicos de alto peso molecular sin sulfatar o sulfatados, conteniendo grupos alquilo de 1 a 14 átomos de carbono y de 1 a 20 grupos de óxido de etileno. Para la obtención de buenas propiedades de fluidez, conviene emplear para el recubrimiento pigmentario una pasta de recubrimiento alcalina; la reacción alcalina se efectúa convenientemente con hidróxido de amonio o con hidróxidos, carbonatos, boratos, perboratos de sodio o de potasio o mezclas de los mismos, entre otros.

Cuando se aplican los compuestos de la invención como blanqueadores ópticos para el apresto de textiles, conviene usar dichos compuestos en una cantidad del orden de un 0,05 a un 0,8% en peso, basado en el sustrato. El largo de baño es preferiblemente de una proporción de 1:10 a 1:50, y la temperatura de tratamiento es entre 30° y 60°C. El baño puede contener, convenientemente, otros adyuvan-





tes más.

En los procedimientos de fulardeo, particularmente en el fulardeo a la continúa, la concentración del blanqueador óptico es preferiblemente entre un 0,02% y un 1,2%, de preferencia entre un 0,05 y un 0,8% en peso, basado en el sustrato. La fijación del blanqueador puede realizarse de acuerdo con el procedimiento de retención en frío o bajo calor, en caso dado después de un secado intermedio.

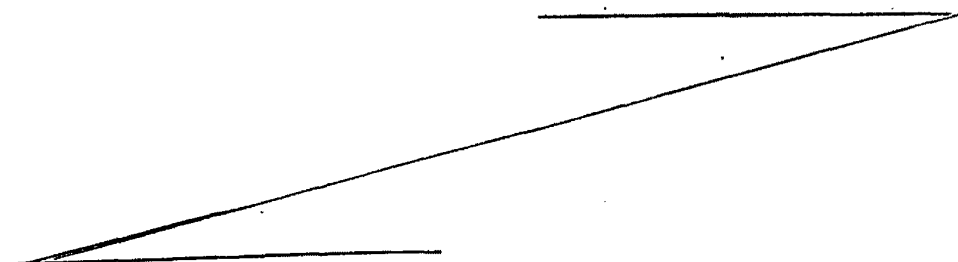
Para el apresto de textiles (géneros tejidos o sin tejer) con agentes aglutinantes, especialmente con resinas sintéticas, conviene emplear el blanqueador óptico en una cantidad de un 0,02 a un 1,2% o, de más preferencia aún, de un 0,05 a un 0,8% en peso, basado en el sustrato; se puede añadir el agente blanqueador óptico a la resina sintética en el baño de tratamiento, o bien antes. La fijación del blanqueador óptico y la reticulación del agente de acabado pueden efectuarse de acuerdo con el proceso de retención en frío o según el método de inmersión en frío o bien por tratamiento calorífico, en caso dado después de un secado intermedio. Gracias a su buena estabilidad en baños fuertemente ácidos, así como su estabilidad a las sales, por ejemplo al cloruro de magnesio y al cloruro de cinc, los compuestos de fórmula I son particularmente apropiados para el blanqueo óptico y simultáneamente para el apresto antiarrugable de géneros de algodón. Las resinas sintéticas empleadas como agentes aglutinantes para el acabado de textiles, son preferiblemente las que se derivan de formaldehído y de amidas, por ejemplo del formaldehído y urea, etileno-urea, propileno-urea, mono- o di-hidroxietileno-urea,



guanidina, melamina o uretanos, tales como metil- o etil-uretano. Se prefieren particularmente las resinas que se derivan del formaldehído y de urea o bien de una urea sustituida.

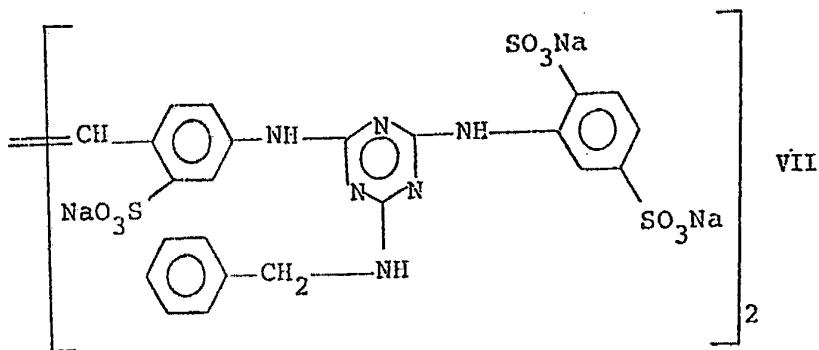
Los compuestos de fórmula I son excelentemente resistentes a los ácidos y a las sales. Son particularmente resistentes a las sales de aluminio, tales como las utilizadas en la producción del papel, y resistentes a las sales de magnesio y de cinc, tales como las usadas en el apresto con resinas sintéticas. Aplicados al sustrato, los compuestos proporcionan un incremento de la fluorescencia, un matiz neutro y buenas propiedades de solidez. Se obtienen efectos especiales cuando se emplean los compuestos de fórmula I en combinación con otros agentes blanqueadores. Además, los compuestos según la invención pueden mezclarse con coadyuvantes hidrófilos convencionales, por ejemplo alcohol polivinílico, polietileno-glicoles, en caso dado acilados, pirrolidona polivinílica o urea. En algunos casos, el efecto de blanqueo resultante puede aumentarse considerablemente.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención. Las partes y los porcentos se entienden en peso, a menos que se den otras indicaciones. Las partes en volumen se relacionan con las partes en peso por mililitro y gramo. Las temperaturas se indican en grados centígrados.





EJEMPLO 1



Una solución de 190 partes de cloruro cianúrico en 800 partes en volumen de acetona se introduce, agitando, por espacio de 10 minutos, en 5.000 partes de agua helada. A continuación se añade por gotas, a 0° - 5° en el transcurso de 1 hora y con agitación, una solución de 253 partes de 2,5-disulfo-anilina y 106 partes de sosa cáustica calcinada en 1.500 partes de agua. Por adición por gotas de una solución al 15% de sosa cáustica, se mantiene el pH entre 3 y 4. De este modo se disuelve lentamente la suspensión. La solución se continúa agitando a 0° - 5° hasta que en la reacción del diazoico no puedan observarse más grupos amino aromáticos, primarios. A continuación se añade una solución de 185 partes de ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico y 106 partes de sosa cáustica calcinada en 1.500 partes de agua, se ajusta el pH a 7 por adición de una solución al 15% de sosa cáustica y luego se calienta la solución a 30° hasta que la reacción del diazoico se vuelve negativa. A la solución clara se le añaden 150 partes de bencilamina, se incrementa el pH

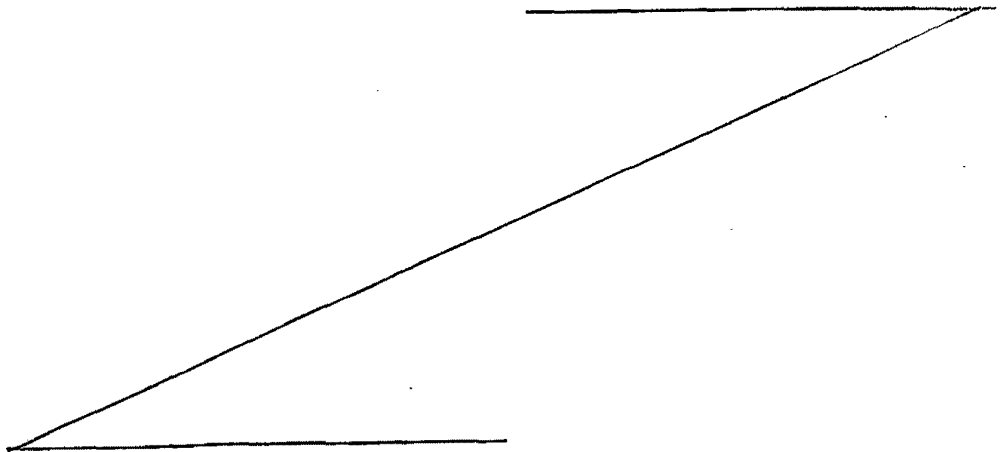


a 9 - 10 por adición de una solución al 15% de sosa cáustica y se calienta lentamente la solución a 95° - 100° con destilación de la acetona. A continuación se hierve la solución al reflujo durante 1 hora y media, mientras se mantiene el pH entre 9 y 10 por adición de una solución de sosa cáustica. A la solución clara se le añaden 350 partes de cloruro de sodio, después de lo cual se deja enfriar la solución. El producto precipitado, de color amarillo limón brillante, se filtra con succión y se seca en vacío. El blanqueador obtenido corresponde a la fórmula VII arriba indicada.

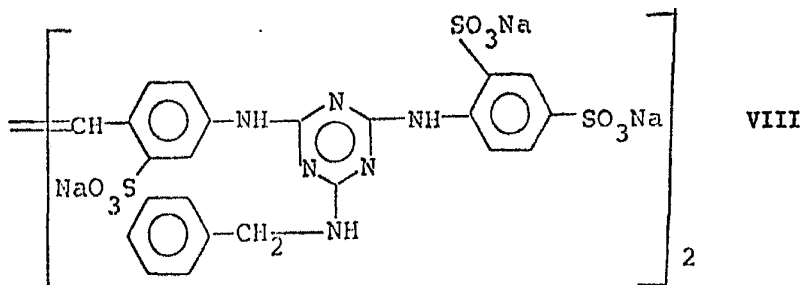
10 Se obtienen blanqueadores similares si se reemplazan las 150 partes de bencilamina por

- 169 partes de 1-feniletíl-amina, o
- 169 partes de 2-feniletíl-amina, o
- 189 partes de 3-fenilpropil-amina, o
- 15 209 partes de 4-fenilbutil-amina, o
- 209 partes de 3-amino-1-fenil-butano, o
- 169 partes de N-metil-N-bencil-amina, o
- 209 partes de N-isopropil-N-bencil-amina, o
- 275 partes de dibencil-amina, o
- 20 212 partes de 2-bencilamino-etanol.

Los blanqueadores resultantes corresponden a la fórmula:



E J E M P L O 2



Siguiendo el proceso descrito en el Ejemplo anterior, pero reemplazando las 253 partes de 2,5-disulfo-anilina por 253 partes de 2,4-disulfo-anilina, se obtiene el compuesto arriba indicado. El radical bencil-amina puede reemplazarse, de manera análoga, por los radicales amina indicados en el Ejemplo 1.

E J E M P L O 3

Al residuo obtenido en el Ejemplo 1, bien exprimido, se añaden 525 partes de etileno-glicol. Se completa la mezcla hasta un peso de 3.200 partes y luego se la calienta ligeramente con agitación hasta obtenerse una solución clara.

Se obtiene una solución similar si se reemplaza el etileno-glicol por dietileno-glicol o bien por una mezcla de etileno-glicol/dietileno-glicol 1:1 o bien por 700 partes de urea.



E J E M P L O 4

Un género de algodón se pasa por un baño de la composición siguiente:

- 240 partes de un producto de precondensación de una resina sintética, por ejemplo dimetilol-etileno-urea,
- 28 partes de ácido sulfúrico 40° Bé,
- 6 partes de un blanqueador según el Ejemplo 1, y
- 730 partes de agua,

luego se exprime el género entre dos rodillos hasta una absorción del 100% y se lo seca a 90° hasta que se obtiene una humedad residual del 8%. A continuación se enrolla el género y se lo almacena a temperatura ambiente por espacio de 17 horas. Luego se enjuaga, se neutraliza con una solución de 2 g por litro de sosa cáustica, se enjuaga nuevamente en frío, se exprime y se seca a 100°. El género tratado de este modo muestra un buen blanqueo brillante de matiz neutro.

E J E M P L O 5

Un género de algodón se pasa por una solución que contiene 3 partes de un blanqueador según el Ejemplo 2 en 1.000 partes de solución; se exprime a una absorción del 100% y luego se seca a 60° - 70°. El género muestra un buen blanqueo. El efecto de blanqueo puede mejorarse considerablemente por añadir 8 partes de polietileno-glicol (de un peso molecular de 5.000 a 6.000).



E J E M P L O 6

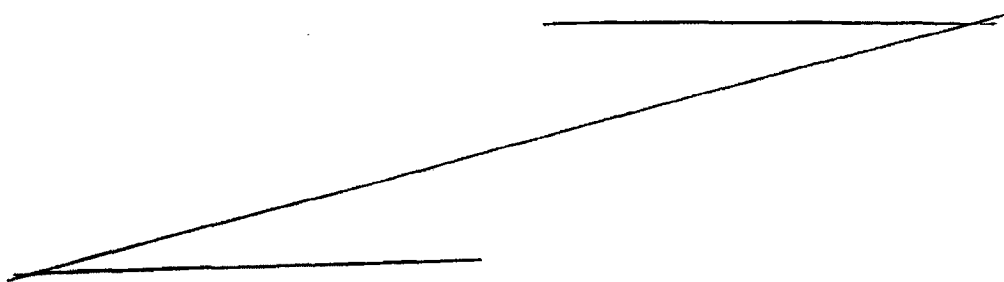
Se recubre un papel encolado de celulosa sulfítica con una pasta de recubrimiento que consta de:

- 66 partes de caolín,
- 5 33 partes de agua,
- 10 partes de una dispersión al 50% de un copolímero de butadieno/estireno,
- 5 partes de una solución al 10% de caseína, y
- 0,3 parte de una solución al 10% de un blanqueador según el
- 10 Ejemplo 1.

Se obtiene un aumento considerable del grado de blanqueo en comparación con una pasta de recubrimiento que no tiene ningún blanqueador. El efecto se mejora considerablemente, si a la pasta de recubrimiento se le agrega, además, 1 parte de una solución al 10%
15 de un polietileno-glicol de peso molecular de 4.000 a 6.000.

E J E M P L O 7

A una suspensión de 100 partes de celulosa sulfítica blanqueada en 4.000 partes de agua, molturada en la calandra a 40°-Schopper-Riegler, y conteniendo 10 partes de sulfato de aluminio, se le añade
20 una solución de 0,3 parte de un blanqueador según el Ejemplo 1 en 300 partes de agua. La solución se mezcla cuidadosamente en el transcurso de 30 minutos. A continuación se encola la masa de celulosa en la forma usual con 20 partes de una cola al 10% de resina de colofonia





y 3 partes de sulfato de aluminio, disuelto en 10 partes de agua. A continuación se diluye la masa con agua a 20.000 partes y se elabora a hojas de papel.

5 El papel así obtenido presenta un alto grado de blanqueo. El resultado demuestra que los blanqueadores ópticos según la presente invención se pueden emplear en las masas de papel con valores de pH bajos, lo que es muy importante en la fabricación de papel donde se ha de trabajar con agua de reciclado con gran contenido en sulfato de aluminio.

10 E J E M P L O 8

Se aplica una masa de recubrimiento que consta de:

66 partes de caolín,

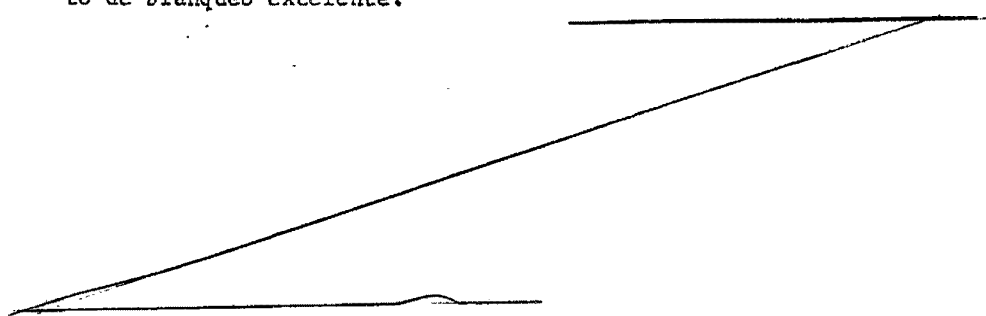
33 partes de agua,

15 10 partes de una dispersión al 50% de un copolímero de butadieno/estireno,

1 parte de una solución al 10% de polietileno-glicol de un peso molecular de 5.000 a 6.000, y

0,3 parte de una solución al 10% de un blanqueador según el Ejemplo 2 o el Ejemplo 1,

20 por medio de un aparato de recubrimiento, sobre un papel encolado que consta de un 50% de celulosa sulfítica blanqueada y un 50% de raspaduras de madera. Se obtiene un papel que presenta un efecto de blanqueo excelente.

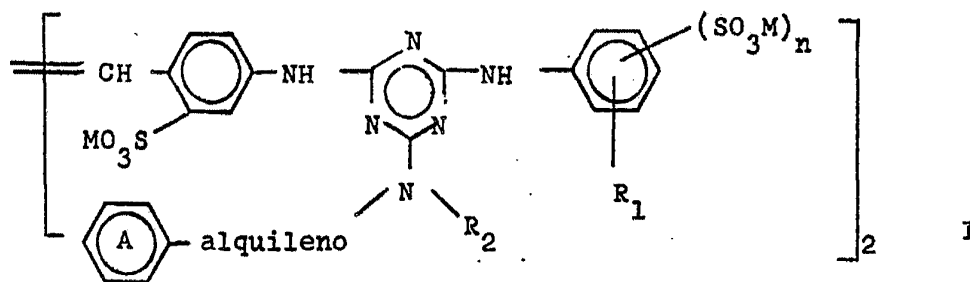




N O T A .-

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 Suiza, nº 2521/73, de fecha de 21 de febrero de 1.973, acogiéndose por lo tanto 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 DERIVADOS DE ESTILBENO QUE CONTIENEN GRUPOS SULFO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de estilbeno que contienen grupos sulfo, de fórmula I,

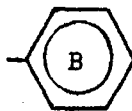


en la que R₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo inferior; R₂ significa un átomo de hidrógeno; un grupo cicloalquilo sin sustituir o sustituido por uno o por más grupos alquilo inferiores; un grupo alquilo inferior sin sustituir o sustituidos por un grupo



hidroxilo, alcoxi inferior o hidroxí-alcoxi inferior o bien por un radical de fórmula (a)

5

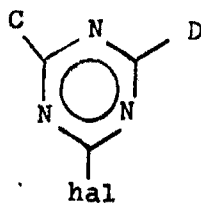


(a)

10

M significa un átomo de hidrógeno o un equivalente de un catión incoloro; n significa 1 ó 2; y los ciclos A y B son sin sustituir o están sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, ciano y grupos SO₃M; los citados compuestos contienen, como mínimo, seis grupos SO₃M por molécula, caracterizado porque se hace reaccionar un haluro de cianurilo de fórmula II:

15

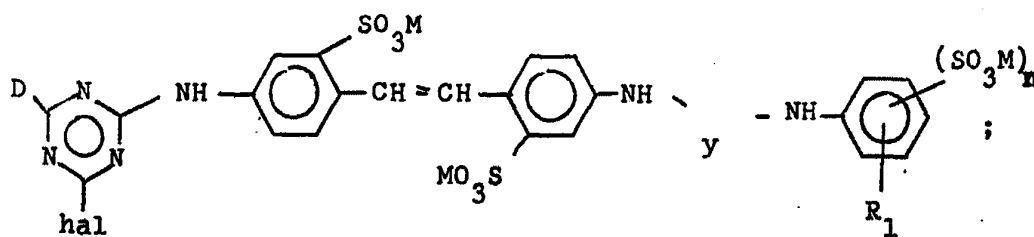


II

20

en la que C y D, respectivamente, significa los grupos:

25



30

