



10	ES	11	NUMERO	12	A3
		21	<b>454846</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

Case 1-7712/-

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	50	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			Int. Cl. CO7C 15/52, D06L 3/12
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE DIESTIRILO"		
	<b>CONCEDIDA</b>		
	16 NOV. 1977		
69	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	patente italiana nº 966026 del 30 Agosto de 1972		
71	SOLICITANTE (S)		
	CIBA-GEIGY AG		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	BASILEA (Suiza)		
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES)		
	CIBA-GEIGY AG		
74	REPRESENTANTE		
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

**POOR  
QUALITY**

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos y escogidos derivados alcofílicos del diestiril-difenilo, al procedimiento para prepararlos y al empleo de ellos como aclaradores ópticos para materiales orgánicos.

5.

Se han dado a conocer ya derivados alcofílicos del diestiril-difenilo. En el caso de éstos, sin embargo, se trata exclusivamente de compuestos en los que uno a lo menos de los grupos alcofílicos se halla en posición para respecto al enlace doble estilbénico. Pero precisamente ahora se ha reconocido que esta posición para para los grupos alcofílicos es menos ventajosa en cuanto a la acción aclaradora y consecuentemente se ha hallado que la posición meta y la ortho conducen a productos selectos.

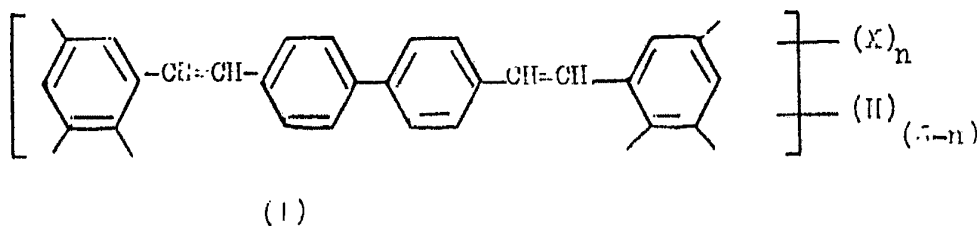
10.

15.

Los derivados de diestiril-difenilo conformes a este invento se caracterizan por lo tanto en principio por tener a lo menos un grupo alcofílico en una posición ortho o en una de las dos posiciones meta, entendiéndose aquí también en el concepto de grupo alcofílico un grupo de metilendioxilo. Estos nuevos compuestos corresponden pues a la fórmula general

20.

25.



en la que

n significa un número entero por valor de 1 a 6 y los símbolos

X y H ocupan las valencias abiertas de la fórmula general.

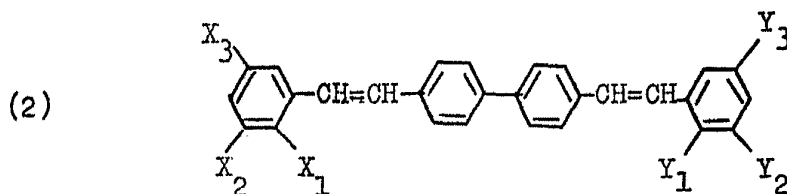
5.

El símbolo X significa aquí alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquilo, alqueno de 3 a 4 átomos de carbono y debe entenderse en el sentido de que varios símbolos X pueden ser iguales o diferentes entre sí y dos símbolos X en posición contigua pueden representar también un grupo de metilendioxilo, aunque es condición que X signifique a lo menos una vez un grupo alcoílico de 1 a 4 átomos de carbono o que dos símbolos contiguos constituyan un grupo de metilendioxilo.

10.

15.

En el cuadro de esta definición tienen sobre todo interés práctico los compuestos que corresponden a la fórmula



20.

en la que

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; además,

25.

uno de los símbolos X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> puede significar un grupo alquénico de 3 ó 4 átomos de carbono o bien X<sub>1</sub> junto con X<sub>2</sub> puede constituir

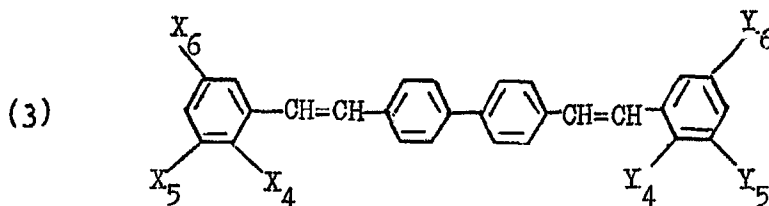
- un grupo de metilendioxilo, en cuyo caso sin embargo uno a lo menos de los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significa un grupo alcoxílico de 1 a 4 átomos de carbono o bien  $X_1$  junto con  $X_2$  significa un grupo de metilendioxilo; e
5.  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, aunque uno de los símbolos  $Y_1$ ,  $Y_2$  o  $Y_3$  puede representar un grupo alquénflico de 3 a 4 átomos de carbono o bien  $Y_1$  junto con  $Y_2$  puede representar un grupo de metilendioxilo.
- 10.

- La condición determinante para este invento de que dentro del cuadro de los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  debe existir por lo menos un grupo alcoxílico ha de entenderse en términos generales en el sentido de que se cumple también por la presencia de un grupo de metilendioxilo.
- 15.

- Los compuestos conformes a este invento que se prefieren están caracterizados por los rasgos, solos o en combinación, de que siempre que existan grupos alquílicos contienen los de 1 a 4 átomos de carbono, contienen de dos a cuatro grupos alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono y la mayoría de las veces presentan estructura simétrica (respecto a la unidad central de difenililo).
- 20.

- Estos tipos de compuestos corresponden por lo tanto a las fórmulas siguientes:
- 25.

a) Compuestos de la fórmula



5. en la que

X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono,

10. X<sub>5</sub> puede ser también un grupo alquénico de 3 a 4 átomos de carbono y además

X<sub>4</sub> junto con X<sub>5</sub>

15. puede constituir un grupo de metilendioxido, aunque en este caso a lo menos uno y hasta dos de los símbolos X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> significa un grupo alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono o bien X<sub>4</sub> junto con X<sub>5</sub> significa un grupo de metilendioxido;

20. Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub> e Y<sub>6</sub> son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono,

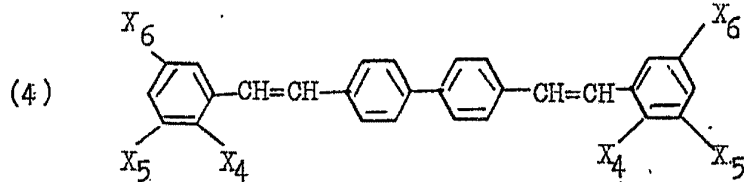
Y<sub>5</sub> puede ser también un grupo alquénico de 3 a 4 átomos de carbono, en cuyo caso hasta dos de los símbolos Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub> e Y<sub>6</sub> pueden constituir un grupo alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono; y además

25.

Y<sub>4</sub> junto con Y<sub>5</sub>

puede formar un grupo de metilendioxido.

b) Compuestos de la fórmula



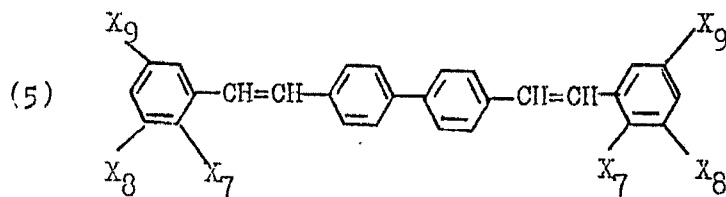
5. en la que

$X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$  son iguales o diferentes y designan hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono; y además uno de los símbolos  $X_5$  o  $X_6$  significa un grupo de alilo o crotilo o bien  $X_4$  junto con  $X_5$  significa un grupo de metilendioxido, en cuyo caso sin embargo uno a lo menos y hasta dos de los símbolos  $X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$  significa un grupo alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono o bien  $X_4$  junto con  $X_5$  significa un grupo de metilendioxido.

10.

15.

c) Compuestos de la fórmula



20.

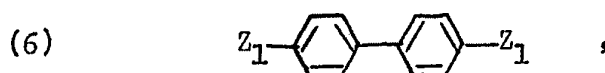
en la que uno de los símbolos

$X_7$ ,  $X_8$  y  $X_9$  significa un grupo metoxílico; un segundo de estos símbolos representa hidrógeno o metoxilo; y el tercero de estos símbolos representa hidrógeno o un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono.

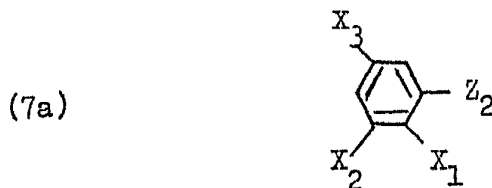
25.

Los compuestos conformes a las fórmulas anteriores (1), (2), (3), (4) y (5) pueden prepararse en analogía con métodos ya de sí conocidos. Un procedimiento apropiado se deriva, por ejemplo, del método del fosfonato:

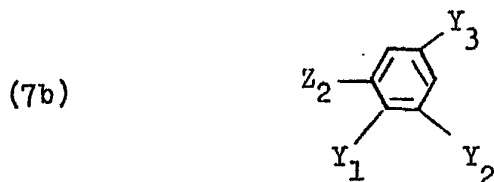
5. Para preparar, por ejemplo, compuestos de la fórmula (2), se procede haciendo reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



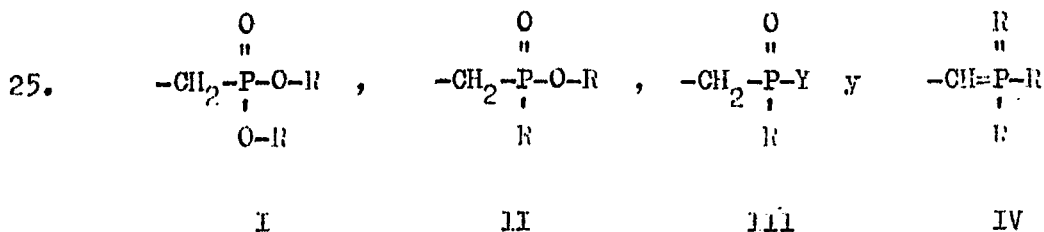
10. con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula



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

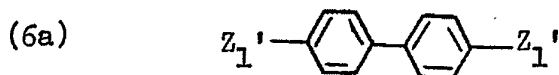


20. En estas fórmulas,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y uno de los símbolos  $Z_1$  y  $Z_2$  significa un grupo  $-CHO-$ , mientras el otro significa una de las agrupaciones de las fórmulas

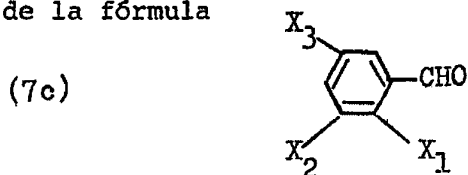


donde R designa un radical alquílico, eventualmente sustituido con ulterioridad, un radical arílico, un radical cicloalquílico o un radical aralquílico.

5. Más preferentemente este método se desarrolla haciendo reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



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



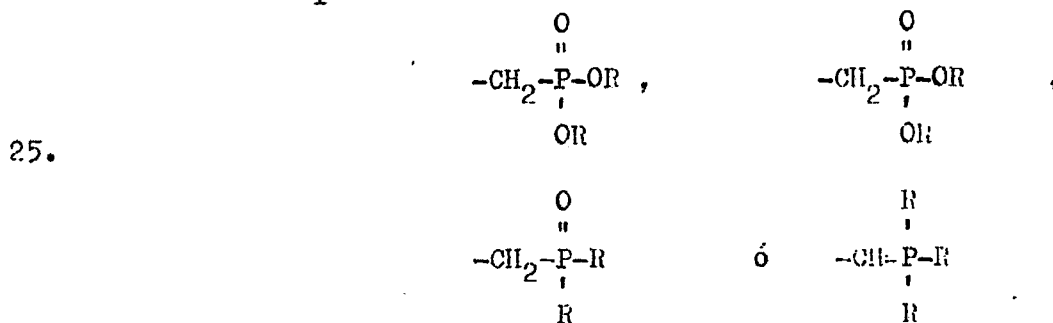
y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



donde

20.  $X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2, Y_3, W$  y  $W'$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y

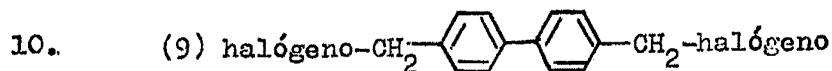
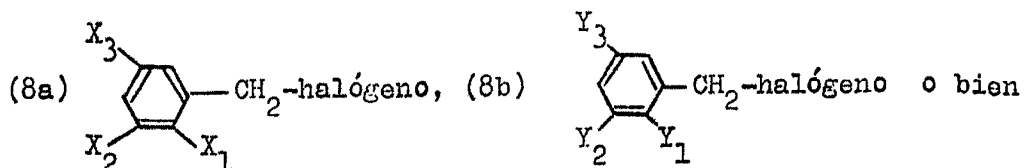
$Z_1'$  representa una de las agrupaciones



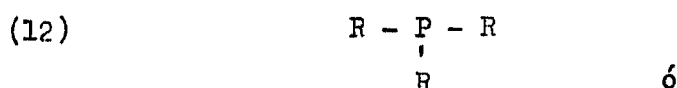
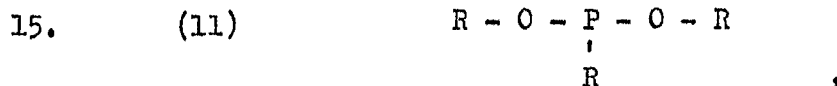
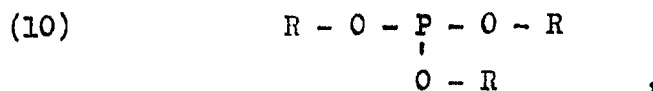
con el significado para R que se le ha atribuido antes.

Los compuestos de fósforo de las fórmulas (7a) y (7b) que se necesitan aquí como materias de partida se obtienen de manera ya de sí conocida haciendo reaccionar compuestos de halometilo (preferentemente de clorometilo o de bromometilo) de la fórmula

5.



con compuestos de fósforo de las fórmulas



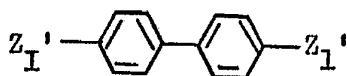
En estas fórmulas, R tiene el mismo significado que se le ha asignado antes, aunque los radicales R ligados a oxígeno son preferentemente grupos alquílicos inferiores y en cambio los radicales R ligados directamente a fósforo son preferentemente radicales arílicos, como los radicales bencénicos.

25.

Para la síntesis de compuestos conformes a la fórmula (2) entran particularmente en consideración aquellas de las variantes de procedimiento expuestas antes en las cuales se hace reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula

5.

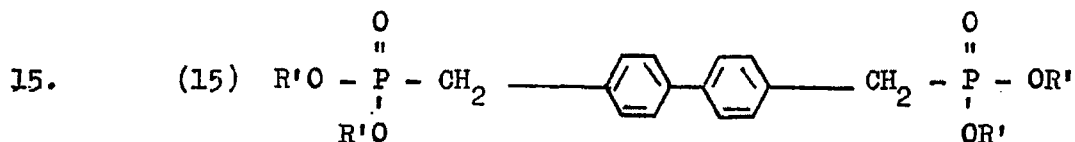
(14)



con 1 equivalente molar aproximadamente de un compuesto de la fórmula (7c) y 1 equivalente molar aproximadamente de un compuesto de la fórmula (7d);  $Z_1'$  significa aquí una agrupación de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV).

10.

Una variante de especial importancia práctica consiste en emplear como componentes difenílicos de la fórmula (6a) los que corresponden a la fórmula



en la que

$R'$  significa un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono.

20.

El proceso de preparación se lleva a cabo ventajosamente en disolventes indiferentes. Como ejemplos de ellos cabe señalar los hidrocarburos, como el tolueno y el xileno, o los alcoholes, como el metanol, el etanol, el isopropanol, el butanol, los glicoles, éteres glicólicos como el 2-metoxietanol, los hexanoles, el ciclohexanol y el ciclooctanol; además, éteres como el éter diisopropílico,

25.

el tetrahydrofurano y el dioxano, así como el sulfóxido de dimetilo, la formamida y la N-metilpirrolidona. Son especialmente aptos los disolventes orgánicos polares, como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo. También pueden efectuarse en solución acuosa algunas de las reacciones.

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

5. a) por la estabilidad del disolvente utilizado frente a los componentes de la reacción, y sobre todo frente a los compuestos alcalinos fuertemente básicos,
10. b) por la reactividad de los componentes de condensación y
15. c) por la eficacia como agente de condensación de la combinación disolvente-base.

En la práctica entran aquí en cuenta por lo general temperaturas entre unos 10 y 100° C, sobre todo cuando se utiliza como disolvente dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo. La gama preferida de temperatura se halla entre 20 y 60° C. Pero en ocasiones pueden usarse también temperaturas más altas, cuando se las desea para ahorrar tiempo o cuando hay que utilizar un agente de condensación menos activo, aunque más barato.

Fundamentalmente son posibles pues 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 ami-

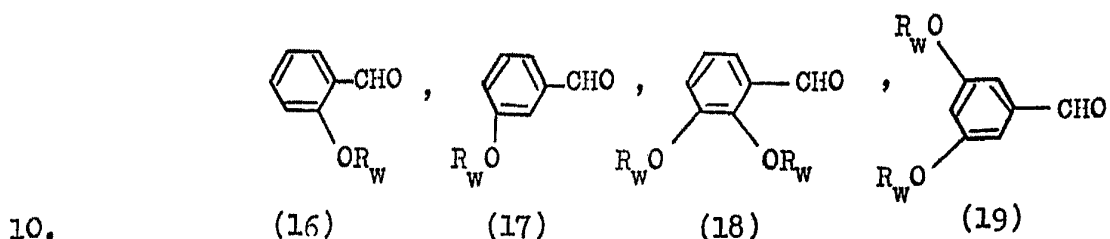
- das y los alcoholatos (de preferencia los de alcoholes primarios provistos de 1 a 4 átomos de carbono) de los metales alcalinos, aunque por motivos económicos tienen interés predominante los del litio, del sodio y del potasio. Sin embargo, fundamentalmente y en casos especiales pueden emplearse también con buen resultado sulfuros y carbonatos alcalinos, compuestos aril-alcalinos (como, por ejemplo, fenil-litio) o aminas fuertemente básicas (incluidas las bases de amonio; por ejemplo, los hidróxidos de trialquilamonio).

- Por el procedimiento que se ha descrito antes, en la preparación de derivados asimétricos (que son de importancia secundaria) se obtienen, por la reacción de concurrencia de los tres componentes reaccionales, primariamente mezclas de compuestos bis-estilbénicos según la fórmula (1) y respectivamente (2), asimétricamente substituidos, y los dos bis-estilbenos correspondientes simétricamente substituidos. La separación de estos componentes, en el caso de que se desee, se efectúa por ejemplo mediante recristalización fraccionada y/o cromatografía en columna.

- Los aldehídos que se transcriben, por ejemplo, por las fórmulas (7c) y (7d) son en gran parte conocidos o bien la preparación está descrita en buen número de pasajes literarios (véase, por ejemplo, Ann. 401, pág. 91 a 119 -1913-; J. Pr. Ch. 77, pág. 364 a 366 -1908-; Ber. 38, pág. 1676 -1905-; DRP 209.608; Ann. 357, pág. 313 a 383 -1907-; J. Med. Chem. 12, pág. 420 a 424 -1969-). Se obtienen casi sin excepciones por eterificación de los hidroxibenzaldehí-

dos respectivos. Con procedimientos análogos son asequibles también aldehídos que eran hasta ahora desconocidos.

5. Tiene importancia práctica preferente en el cuadro de este invento la reacción — de acuerdo con las fórmulas (1), (7c) y (7d) — de aldehídos de las fórmulas

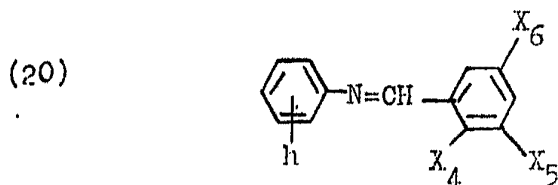


donde

$R_W$  significa un grupo alquílico portador de 1 a 4 átomos de C, con 4,4'-di-(alcoxifosfonometil)-difenilo.

15. Para la síntesis de una serie de compuestos dentro de la fórmula (1) puede emplearse también, por otra parte, la síntesis llamada "del anilo".

20. Por ejemplo, pueden prepararse compuestos conformes a la fórmula (4) haciendo reaccionar 4,4'-dimetil-bifenilo con más o menos el doble de la cantidad molar de un anilo de la fórmula

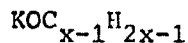


en la que

25. h representa hidrógeno o cloro y  $X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$  tienen el mismo significado que antes, pero  $X_4$  no puede significar el grupo metílico,

reacción que se efectúa en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, en la que sirve de medio reaccional la dimetilformamida y en la que, en el caso de usarse como compuestos alcalinos fuertemente básicos hidróxidos alcalinos, estos hidróxidos alcalinos pueden presentar un contenido de agua hasta el 25 %.

5. Para esta reacción se necesita un compuesto alcalino fuertemente básico. Como tales deben entenderse los compuestos de los metales alcalinos (primer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos), con inclusión del amonio, que presentan una basicidad a lo menos como la del hidróxido de litio aproximadamente. Pueden ser por lo tanto compuestos del litio, del sodio, del rubidio, del cesio o del amonio del tipo, por ejemplo, de los alcoholatos, los hidróxidos, las amidas, los hidruros, los sulfuros o cambiadores de iones fuertemente básicos. Para mayor ventaja se emplean (sobre todo cuando resultan estar indicadas condiciones de reacción suaves respecto a la temperatura de reacción) compuestos potásicos de la composición



donde

x denota un número entero por valor de 1 a 6, como, por ejemplo, el hidróxido potásico o el butilato potásico terciario. En el caso de los alcoholatos alcalinos, las amidas alcalinas (y los hidruros alcalinos) debe actuarse aquí en medio prácticamente anhidro, mientras que con los

- hidróxidos alcalinos están permitidos contenidos de agua hasta el 25 % (por ejemplo, contenidos de agua de cristalización). En el caso del hidróxido potásico se ha revelado conveniente un contenido de agua hasta el 15 % aproximadamente.
5. Como ejemplos de otros compuestos alcalinos utilizables cabe citar el metilato sódico, el hidróxido sódico, la amida sódica, la amida lítica, el hidróxido lítico, el hidróxido rubídico o el hidróxido césico. Naturalmente, también es posible actuar con mezclas de tales bases.
10. De conveniencia los compuestos del tipo de la fórmula (4) se hacen reaccionar con los aldehídoanilos en cantidades equivalentes, de modo que ninguno de los componentes se halle en exceso importante. Siempre que hayan de hacerse reaccionar varios grupos metílicos, puede ser ventajoso un exceso de aldehídoanilo. Del compuesto
15. alcalino se emplea con ventaja a lo menos la cantidad equivalente, o sea a lo menos 1 mol de un compuesto con un grupo KO (por ejemplo) por 1 mol de aldehídoanilo. Con empleo de hidróxido potásico se utiliza preferentemente
20. una cantidad de 4 a 8 veces mayor.
- La reacción conforme a este invento puede realizarse en términos generales a temperaturas en la gama de 10 a 150° C aproximadamente. Si en la reacción se emplean alcoholatos como compuesto potásico, es frecuente que ella
25. se logre ya a la temperatura ambiente, en cuyo caso no hay necesidad de aportación externa de calor. Cuando se usa el hidróxido potásico es necesario la mayoría de las veces actuar a temperatura elevada. Por ejemplo, se calienta despa-

- cio la mezcla reaccional hasta temperatura de 30 a 100° C y se la mantiene a esta temperatura durante algún tiempo, por ejemplo de 1/2 hora a 2 horas. A partir de la mezcla reaccional las materias finales pueden acabarse por los métodos corrientes, ya de sí conocidos.
- 5.

- Los nuevos compuestos que se han definido en precedentemente manifiestan en estado disuelto o finalmente dividido una fluorescencia más o menos marcada. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos sintéticos o substancias que contengan tales materiales orgánicos.
- 10.

- Cabe señalar aquí a título de ejemplos, y sin que ello implique limitación en este aspecto, los siguientes representantes típicos de materiales orgánicos: materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto, como, por ejemplo, productos de polimerización a base de hidrocarburos olefínicos; estirenos; polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, cloruro de vinilideno); productos de polimerización asequibles por abertura del anillo (por ejemplo, poliamidas del tipo de la policaprolactama); productos de policondensación o precondensados a base de compuestos difuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento posterior, como por ejemplo poliésteres, especialmente los saturados (como los poliésteres de ácido tereftálico y etilenglicol) o los insaturados (como los policondensados de dialcohol y
- 15.
- 20.
- 25.

ácido maleico, lo mismo que sus productos de reticulación con monómeros de vinilo yuxtapolimerizables), los no ramificados y los ramificados (también a base de alcoholes de mayor valencia, como por ejemplo las resinas alquídicas), las poliamidas (por ejemplo, el adipato de hexametilendiamina) y también, por ejemplo, productos de poliadición como los poliuretanos o las resinas de epóxido.

Los materiales orgánicos aclarables ópticamente pueden hallarse en los más diversos estadios de elaboración (materias primas, semifabricados o artículos acabados). Por otra parte, pueden hallarse en las configuraciones moldeadas más diversas; por ejemplo, en forma de cuerpos de configuración predominantemente tridimensional (como películas, láminas, lacas, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones) o de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional (como hilos, fibras, copos y alambres). Dichos materiales pueden por otro lado hallarse también en estados no moldeados, en las más diversas formas de distribución homogéneas o no homogéneas, como, por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones, de dispersiones, de látices, de pastas o de ceras.

Los materiales de fibra pueden hallarse, por ejemplo, en forma de hilos sin fin (estirados o no estirados), de fibra cortada o hebra, de copos, de madejas, de filamentos textiles, de hilos, de torcidos, de vellón de fibra, de fieltros, de guatas, de estructuras de floculación, de tejidos textiles o vendajes textiles o de géneros de punto.

Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden añadirse o incorporarse convenientemente a los materiales que se han de aclarar ópticamente antes del moldeo o durante el moldeo de éstos. Así, por ejemplo, se los puede añadir a la masa de prensa o a la masa para fundición inyectada en la fabricación de películas, láminas (por ejemplo, introducción en el cloruro de polivinilo por laminación en caliente) o cuerpos moldeados.

- 5.
10. Siempre que el moldeo de materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos se realice por el procedimiento de hilatura o pasando por masas para hilar, los aclaradores ópticos pueden aplicarse por los métodos siguientes:
15. - adición a las sustancias de partida (por ejemplo, a los monómeros) o a los productos intermedios (por ejemplo, precondensados y prepolímeros), es decir, antes de la polimerización, la policondensación o la poliadición o durante ellas,
20. - 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,
25. - aplicación a cable hilado, antes del estiramiento.

Los nuevos aclaradores ópticos conformes a este invento pueden utilizarse también en otras formas de empleo corrientes; por ejemplo:

5. a) en mezclas con colorantes (matización) o pigmentos (pigmentos de color o, en particular, pigmentos blancos, por ejemplo),
10. b) en mezclas con los llamados "carriers", con humectantes, con plastificantes, con hinchadores o imbibidores, con antioxidantes, con antiactínicos y con termoes-tabilizadores,
15. c) para incorporación a materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policonden-sación o de poliadición) en forma disuelta o dispersa, para usar, por ejemplo, en agentes de revestimiento, de impregna-ción o de adhesión (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero,
20. d) como aditamentos a las llamadas "master batches",
- e) como aditamentos a los más diversos productos industriales, para hacerlos aptos para el mercado (por ejemplo, mejora del aspecto de los pigmentos),
- f) en combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.

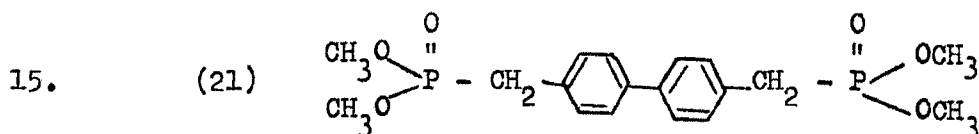
25. La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos utilizables en virtud de este invento, referida al material que se ha de aclarar ópticamente, puede variar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas, en ciertos casos de 0,0001 % en peso por ejemplo, puede lograrse un efecto manifiesto y duradero. Pero también pueden usarse

cantidades hasta un 2 % en peso. Para la mayoría de las necesidades prácticas interesan preferentemente cantidades entre 0,0005 y 0,5 % en peso.

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

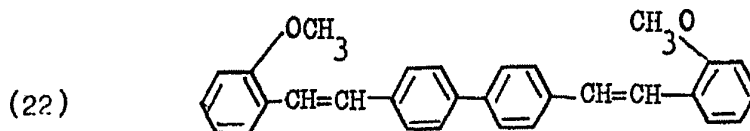
Ejemplo 1

10. A una suspensión de 6,8 g de metilato sódico (contenido, 95,6 %) en 50 cc de dimetilformamida anhidra se añade a gotas y con buena agitación una solución, calentada a unos 60° C, de 19,9 g de 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo de la fórmula



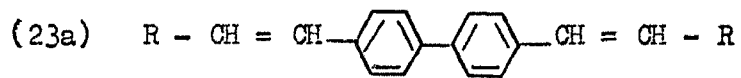
20. y 13,6 g de 2-metoxibenzaldehído en 100 cc de dimetilformamida anhidra, en el curso de 4 minutos. La temperatura de la reacción sube así de 22° C a 45° C, y mediante refrigeración con agua de hielo se cuida de que no sobrepase este nivel. Se agita a 40 - 45° C la suspensión de color amarillo pálido durante 2 horas todavía, se la enfría hasta la temperatura del ambiente, se la diluye con 150 cc de agua desalada, se enfría hasta 15° C, se separa por succión
25. el producto que ha cristalizado, se le lava con agua desalada hasta que las lavazas dan reacción neutra y se seca en vacío a temperatura de 100 a 110° C.

Se obtienen 16,5 g (78,9 % de la teoría) del compuesto de la fórmula



5. en forma de polvo cristalino de color amarillo claro y punto de fusión de 210 a 211° C. Mediante recristalización por tres veces a partir de tetracloroetileno con adición de tierra decolorante, se obtienen de él 8,7 g (41,6 % de la teoría) de un polvo cristalino de color amarillo pálido
10. y punto de fusión de 217 a 218° C.
15. Para preparar el compuesto (22) puede emplearse también con resultado igualmente bueno, en lugar del 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo utilizado de la fórmula (21) utilizado antes, la cantidad equivalente del 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo. En calidad de agente de condensación alcalino puede emplearse igualmente bien, en lugar del metilato sódico, el hidróxido potásico (contenido de KOH, alrededor de 90 %). El 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo y el 2-metoxibenzaldehído pueden depositarse también como solución en dimetilformamida, y el metilato sódico puede introducirse sólido a la temperatura del ambiente o como suspensión en dimetilformamida. Asimismo, en lugar del metilato sódico sólido puede emplearse una solución metanólica de éste. Por último, en lugar de la
20. dimetilformamida es apto también como disolvente el sul-
25. fóxido de dimetilo.

De manera semejante pueden sintetizarse los compuestos de diestirildifenilo de la fórmula



reseñados en la tabla que sigue:

5.

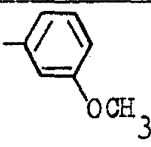
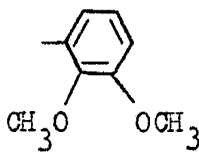
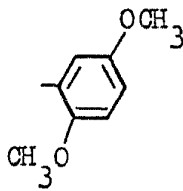
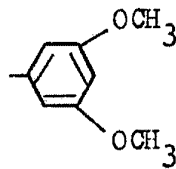
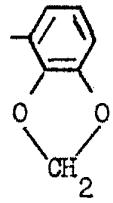
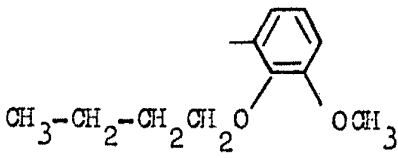
Tabla

10.

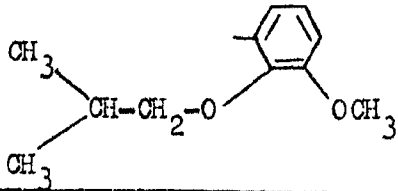
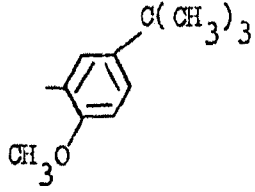
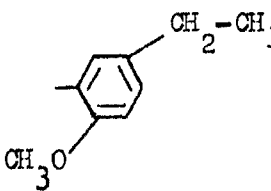
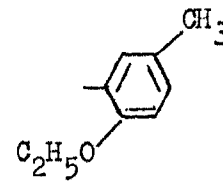
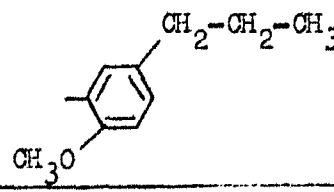
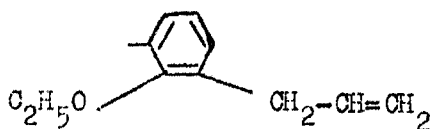
15.

20.

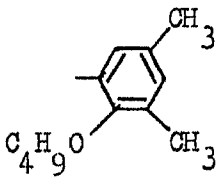
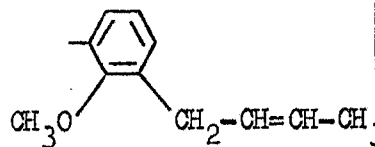
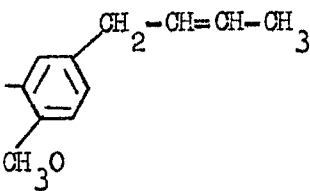
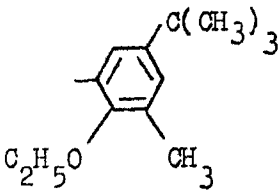
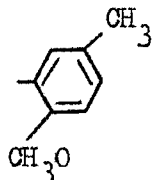
25.

Nº	R
23	
24	
25	
26	
27	
28	

(Continuación tabla)

Nº	R
5.	
10.	
15.	
20.	
25.	 

(Continuación de la tabla)

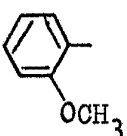
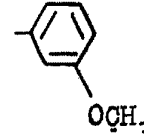
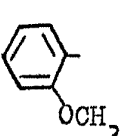
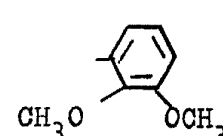
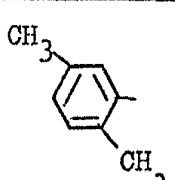
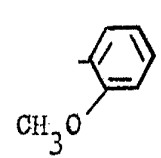
NR	R
5. 35	
10. 36*	
15. 37*	
20. 38	
25. 39	

\* Los compuestos 36 y 37 son obtenibles como mezcla, por ejemplo, en el caso de que el 2-metoxicrotilbenzaldehído fundamental se haya obtenido por transposición de Claisen del 2-crotiloxibenzaldehído.

- Los compuestos de diestirildifenilo asimétricos reseñados en la tabla que sigue pueden sintetizarse de manera análoga, por ejemplo mediante condensación de 1 equivalente molar de 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo con 1 equivalente molar de cada uno de los aldehídos pertinentes. El aislamiento del compuesto asimétrico a partir de la mezcla con los compuestos correspondientes mantenidos simétricamente que son obtenibles de la reacción de concurrencia en la preparación puede efectuarse eventualmente basándose, por ejemplo, en la distinta solubilidad de los compuestos.

- Sin embargo, con mucha frecuencia las mezclas que se presentan de compuestos simétricos y compuestos asimétricos tienen aptitud especialmente buena para la aclaración de materiales orgánicos.



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
20.	40	40
		
	41	41
25.		
	42	42
		

Ejemplo 2

- En un tambor giratorio se mezclan durante 12 horas 10.000 g de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a partir de adipato de hexametilendiamina, con 30 g de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (22), (23), (24), (26) o (34). Los recortes así tratados se funden en una caldera que, después de expulsar mediante vapor de agua el oxígeno atmosférico, se caldea con aceite o vapor de difenilo hasta la temperatura de 300 a 310° C y se agitan durante media hora. Luego se exprime la fusión por una boquilla de hilar bajo presión de nitrógeno de 5 atmósferas absolutas y el filamento así hilado, enfriado, se enrolla en una bobina. Los hilos resultantes muestran excelente efecto aclarador, de buena resistencia al lavado y a la luz.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si en lugar de una poliamida hecha de adipato de hexametilendiamina se emplea una poliamida hecha de épsilon-caprolactama, se llega a resultados igualmente buenos.
- 20.

Ejemplo 3

- A 60° C, se introduce en la relación de líquido de 1:40 un tejido de fibra de poliamida (Perlon) en un baño que contiene, respecto al peso de la tela, 0,1 % de uno de los aclaradores de las fórmulas (22), (24) o (26), así como, por litro, 1 g de ácido acético al 80 % y 0,25 g de
- 25.

un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico técnico. Se calienta en un período de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene la ebullición durante 30 minutos.

5. Después de enjuagar y secar, se obtiene un fuerte efecto aclarador, de buena resistencia a la luz.

Si en lugar del tejido de poliamida-6 se usa uno de poliamida-66 (Nylon), se consiguen efectos de aclaración igualmente buenos.

10. Por último, se puede actuar también en condiciones de temperatura alta; por ejemplo, a 130° C durante 30 minutos. Para este tipo de empleo se recomienda añadir al baño un suplemento de 3 g/litro de hidrosulfito.

#### Ejemplo 4

15. Se fulardea a la temperatura del ambiente (alrededor de 20° C) un tejido de fibras de cloruro de polivinilo ("Thermovyl") con una dispersión acuosa que contiene por litro 1 a 2 g del compuesto de bis-estilbeno de la fórmula (22), (23), (24) o (26), así como 1 g de un
20. producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico, y se seca a unos 70° C. A continuación se somete el material secado a un tratamiento térmico de 100° C por 3 minutos. El tejido de fibras de cloruro de polivinilo así tratado tiene un contenido de
25. blancura mucho más alto que un tejido no tratado de fibras de cloruro de polivinilo.

Ejemplo 5

- Se lamina en una calandria a temperatura de 150 a 155° C, para formar una hoja, una mezcla íntima de 100 partes de cloruro de polivinilo, 3 partes de estabilizador (Advastat BD 100; complejo de Ba/Cd), 2 partes de dióxido de titanio, 59 partes de ftalato de dioctilo y 0,01 a 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (22), (24) o (25). La hoja opaca de cloruro de polivinilo así obtenida tiene un contenido de blancura mucho más alto que una hoja que no contenga el aclarador óptico.
- 5.
- 10.

Ejemplo 6

- Con exclusión del aire se funden en un tubo de 1 cm de diámetro, a 210° C y durante 20 minutos, 100 partes de poliestireno y 0,1 parte de uno de los compuestos de las fórmulas (22), (23) o (24). Después del enfriamiento se obtiene una masa de poliestireno aclarada ópticamente con buena resistencia a la luz.
- 15.

Ejemplo 7

- En una masa poliuretánica de revestimiento hecha de
- 20.
- 13,3 g de poliéster modificado con isocianato,
  - 26,7 g de acetato de etilo,
  - 2 g de acelerador de la reacción y
  - 2 g de isocianato polifuncional, como reticulador,
- 25.
- se deslién por agitación
- 1,5 g de un agente mateador,
  - 1 g de dióxido de titanio (tipo rutilo) y
  - 0,05 g del compuesto de la fórmula (25).

- Se deja reposar la mezcla por 2 horas y luego se la extiende con una rasqueta o una varilla para extender película sobre un tejido de algodón (espesor de la película húmeda: 1 mm). Se seca a continuación a la temperatura del ambiente durante 24 horas. El tejido así revestido presenta intenso efecto de aclaración óptica.

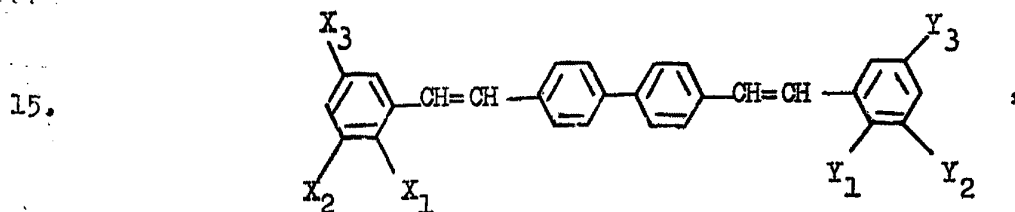
Se obtienen resultados semejantes empleando los compuestos de las fórmulas (22), (23), (24) o (34).

-.-

N O T A

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de diestirilo de la fórmula general



en la que

- 20.
- $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono; además, uno de los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  puede significar un grupo alquénico de 3 a 4 átomos de carbono o bien  $X_1$  junto con  $X_2$  puede constituir un grupo de metilendioóxido, en

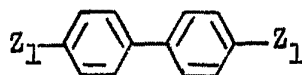
cuyo caso sin embargo uno a lo menos de los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significa un grupo alcoxílico de 1 a 4 átomos de carbono o bien  $X_1$  junto con  $X_2$  significa un grupo de metilendioxi-  
 5. dioxilo;

e

$Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, aunque uno de los símbolos  $Y_1$ ,  $Y_2$  o  $Y_3$  puede ser también un grupo de alqueno con 3 a 4 átomos de carbono o bien  $Y_1$  junto con  $Y_2$  puede representar un grupo de metilendioxi-  
 10. lo,

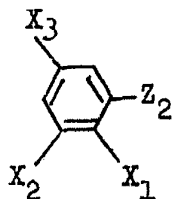
caracterizado por hacerse reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula

15.



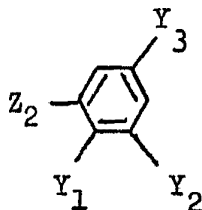
con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula

20.



25.

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

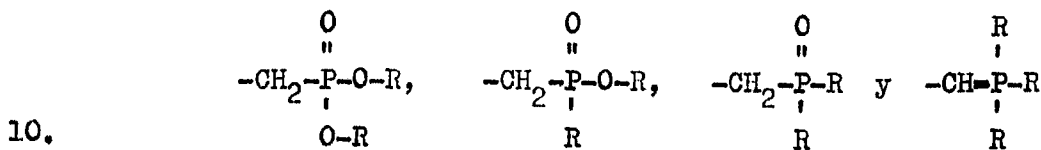


en cuyas fórmulas,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub>

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y uno de los símbolos

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



en las que R representa un radical alquílico, eventualmente substituido ulteriormente, un radical arílico, un radical cicloalquílico o un radical aralquílico.

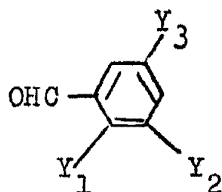
- 15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización más selectiva, se hace reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



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



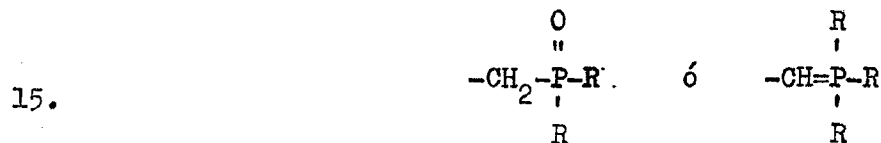
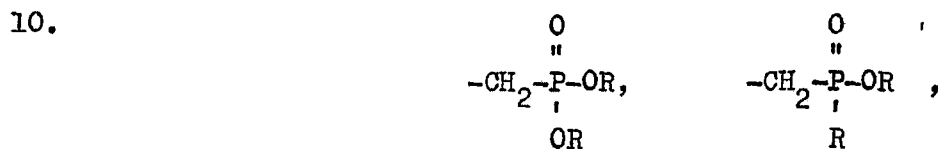
y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



donde

5.  $X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2$  e  $Y_3$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 1

$Z_1'$  significa una de las agrupaciones de las fórmulas



donde R representa un radical alquílico, eventualmente sustituido ulteriormente, un radical arílico, un radical cicloalquílico o un radical aralquílico.

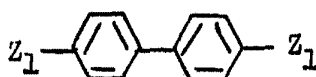
20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que la reacción de conversión citada se realiza haciendo reaccionar los componentes en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en presencia de un disolvente fuertemente polar, de preferencia hidrófilo.

25. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse como disolvente hidrófilo fuertemente polar la dimetilformamida o el sulfóxido de dimetilo y por

conducirse la reacción a temperaturas entre 10 y 100° C.

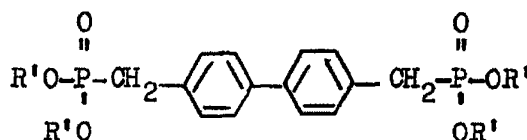
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado por seleccionarse en su realización como derivado de difenilo de la fórmula

5.



participante en la reacción citada, uno que corresponde a la fórmula

10.



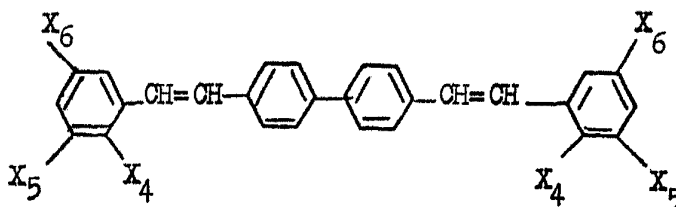
en la que

15.

R' significa un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una alternativa de su realización, cuando el compuesto derivado de diestirilo de la fórmula general adopta la estructura

20.



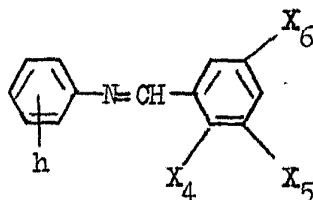
25.

en la que

X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> y X<sub>6</sub> son iguales o diferentes y designan hidrógeno,

5. alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, además de que uno de los símbolos  $X_5$  o  $X_6$  significa un grupo alílico o crotilico o bien  $X_4$  junto con  $X_5$  significa un grupo de metilendioxilo, en cuyo caso sin embargo uno a lo menos o hasta dos de los símbolos  $X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$  deben significar un grupo alcoxicilo de 1 a 4 átomos de carbono o bien  $X_4$  junto con  $X_5$  debe significar un grupo de metilendioxilo, si bien  $X_4$  no puede significar el grupo metílico,
10. se hace reaccionar 4,4'-dimetilbifenilo con el doble aproximadamente de la cantidad molar de un anillo de la fórmula

15.



en la que

20.

h representa hidrógeno o cloro y

$X_4$ ,  $X_5$  y  $X_6$  tienen el mismo significado que antes, y por efectuarse la reacción en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico, servir como medio de reacción la dimetilformamida y, en el caso de emplearse como compuestos alcalinos fuertemente básicos hidróxidos alcalino, presentar éstos un contenido de agua hasta el 25 % a lo sumo.

25.

7. Procedimiento para la preparación de compuestos derivados de diestirilo.

Según se describe y reivindica en la presente me-

moria descriptiva que consta de 3 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 Enero 1977

p.a.

~~P. P. JAIME ISERN~~  
~~Firmado: JOSE F. NIETO~~