

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 477,939	10 A1
	12 FECHA DE PRESENTACION 1 FEB 1978	

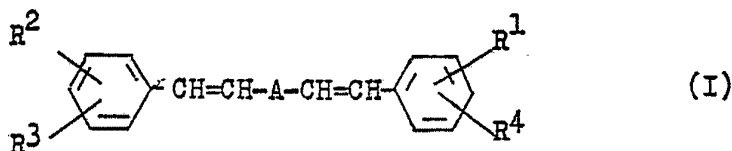
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 28 07 497.7	32 FECHA 22 de febrero de 1978	33 PAIS Alemania.-
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 02 F , D 06 L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE DIESTIRLEO SUSTITUIDOS		
71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES) Udo Eckstein, Edgar Siegel		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo		

La invención se refiere a compuestos de diestirilo fosfeno-, fosfonilo- y fosfinilo-sustituídos, a procedimientos para su obtención, así como a su empleo como blanqueadores y como colorantes de laser.

5. Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula general



donde

A significa 1,4-fenileno, 4,4'-bifenilileno, 4,4"-terfenilileno, 1,4-, 1,5-, 2,6-naftileno, 9,10-dihidro-2,7-fenantrenileno o 2,7-dibenzofuranileno,

15. R<sup>1</sup> significa un grupo ácido fosfónico, fosfonílico o fosfinílico, en caso dado funcionalmente modificado,

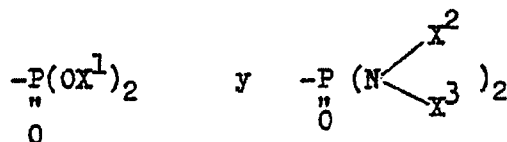
R<sup>2</sup> significa hidrógeno, un grupo ácido fosfónico, fosfonílico o fosfinílico, en caso dado funcionalmente modificado, sulfo, carboxi, alcoxicarbenilo, ariloxicarbenilo, aralcoxicarbenilo, aminocarbenilo, ciano, halógeno, alquilo, aralquilo, alquenilo, hidroxilo, alcoxi, aralcoxi, cicloalcoxi, ariloxi, alquilmercapto y

20. R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, arilo, aralquilo, alcoxi, aminocarbenilo, ciano, sulfo, aminosulfonilo, acilo, acilamino, hidroxilo, ariloxi, aralcoxi, alqueniloxi, carboxi o aciloxi, y donde los restos cíclicos y acíclicos no pueden contener sustituyentes no cromóforos.

30. Sustituyentes no cromóforos son, por ejemplo, halógeno, alquilo en caso dado sustituido, alquenilo, en caso

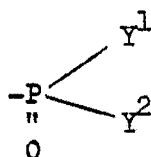
dado sustituido, arilo, aralquilo, alcoxi en caso dado sustituido, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, en caso dado sustituido, ciano, sulfo, aminosulfonilo, en caso dado sustituido, acilo, acilamino, hidroxilo, ariloxi, aralquilo, alqueno, carboxi o aciloxi.

5. Los grupos ácidos fosfónicos se pueden presentar tanto como ácidos libres, así como también como sales, teniendo preferencia las sales hidrosolubles, tales como las sales alcalinas y las sales amónicas, en caso dado sustituidas. Bajo grupos ácido fosfónico funcionalmente modificados se entienden preferentemente los restos
- 10.



15. donde  
 $X^1$  significa alquilo, aralquilo, alqueno o arilo, en caso dado ulteriormente sustituido,  
 $X^2$  significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, alqueno, arilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, halógeno, alcoxi, ciano, carboxi, carbalcoxi, sulfo, amino, mono- o dialquilamino, o junto con  $X_3$  y el átomo de nitrógeno un grupo morfolino, piperidino, piperacino, pirrolidino o hexametenimino, en caso dado sustituido, y  
 $X^3$  significa hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, halógeno, alcoxi, ciano, carboxi, carbalcoxi, sulfo, amino o mono- o dialquilamino, o junto con  $X_2$  y el átomo de nitrógeno morfolino, piperidino, piperacino, pirrolidino o hexametenimino en caso dado sustituido.
- 20.
- 25.

30. Los grupos fosfonilo y fosfinilo son, especialmente, los restos de fórmula



donde

5.  $\text{Y}^1$  significa halógeno, alquilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituido y
10.  $\text{Y}^2$  significa halógeno, alquilo, en caso dado sustituido, arilo, aralquilo, hidroxilo, alcoxi, aralcoxi, cicloalcoxi, ariloxi, amino, mono- o dialquilamino, aralquilamino, acilamino, arilamino, cicloalquilamino, morfolino, piperidino o pirrolidino.

15. El alquilo es especialmente  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, que puede estar monosustituido por hidroxilo,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, ciano, carboxi,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, cloro o bromo, o trifluorometilo.

El alqueno es, especialmente,  $\text{C}_2\text{-C}_5$ -alqueno que puede estar monosustituido por hidroxilo,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, ciano, carboxi,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxicarbonilo, cloro o bromo. Tienen preferencia el vinilo y el alilo.

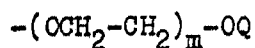
20. El halógeno es especialmente fluor, cloro o bromo, preferentemente el cloro.

El arilo es especialmente el fenilo, en caso dado sustituido por  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, trifluorometilo, cloro, bromo, carboxi, ciano,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxicarbonilo o  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi.

25. El aralquilo es especialmente el fenil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, que en el núcleo fenilo puede estar además sustituido por cloro, metilo o metoxi.

El alcoxi es especialmente  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi o un resto de fórmula

30.



donde

5. Q significa hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo y  
m representa un número entero de 1 hasta 20.

El cicloalquiloxi o bien cicloalquilamino son especialmente ciclopentiloxi, ciclopentilamino, ciclohexiloxi y ciclohexilamino.

10.

El acilo es especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxicarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxisulfonilo, benzoilo en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, bencenosulfonilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxicarbonilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, o fenoxicarbonilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro.

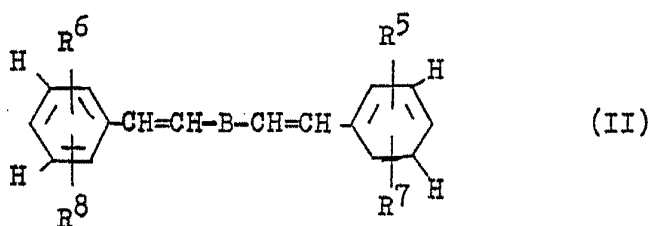
15.

Como sustituyentes de los restos aminocarbonilo y aminosulfonilo entran especialmente en consideración el C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, el fenilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, o el fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo.

20.

Compuestos preferentes corresponden a la fórmula

25.



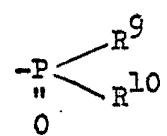
donde

30. B significa 1,4-fenileno, 4,4'-bifenilileno, 1,4- y 2,6-naf-tileno, 9,10-dihidro-2,7-fenantrenileno ó 2,7-dibenzofurani- leno,

leno,

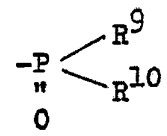
R<sup>5</sup> significa un resto de fórmula

5.



R<sup>6</sup> significa hidrógeno, cloro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, sulfo, carboxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxycarbonilo, ciano o un resto de fórmula

10.

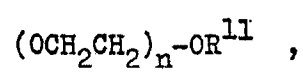


15.

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> significa hidrógeno, cloro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, fenilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxycarbonilo, ciano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilo, hidroxí o carboxi, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> significan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, bencilo, fenilo, en caso

20.

dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, un grupo de fórmulas -OH ó -OR<sup>11</sup>, o un resto de fórmula



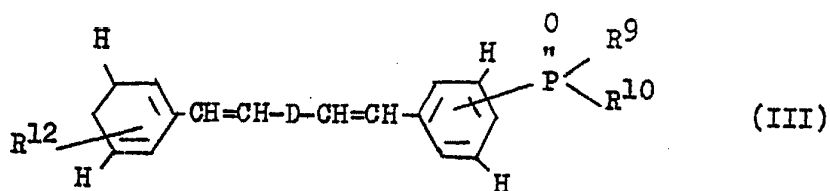
25.

R<sup>11</sup> significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, bencilo o fenilo y n representa un número entero de 1 hasta 7, pudiéndose presentar los grupos fosfónicos o bien de ácido fosfónico también como sales.

30.

Compuestos especialmente valiosos corresponden a la fórmula

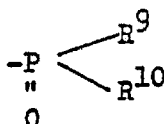
5.



donde

D significa 1,4-fenileno, 4,4'-bifenilileno o 9,10-dihidro-2,7-fenantrenileno,

10.  $R^{12}$  significa hidrógeno, cloro,  $C_1-C_4$ -alquilo, fenilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi,  $C_1-C_4$ -alcoxicarbonilo, ciano,  $C_1-C_4$ -alquilcarbonilo, hidroxilo o carboxi, o un resto de fórmula

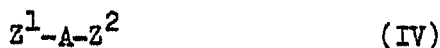


15.

donde  $R^9$  y  $R^{10}$  tienen el significado anteriormente indicado.

Los compuestos diestirile de fórmula (I) se pueden obtener según métodos en si conocidos haciendo reaccionar el compuesto de fórmula

20.



en proporción molar 1:1:1 en cada caso con un compuesto de fórmulas

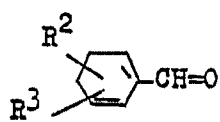
25.



30.

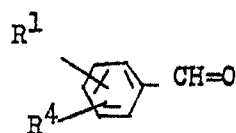
donde cada uno de los símbolos  $Z_1$  o bien  $Z_2$  significa un gru-





(VIIIa)

o bien



(VIIIb)

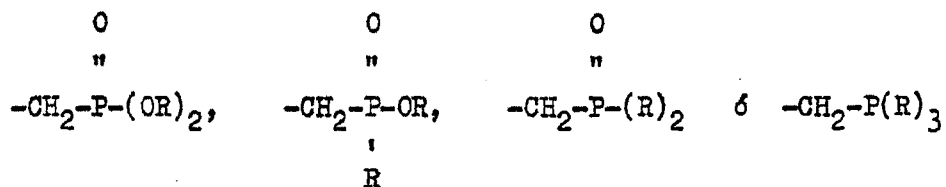
5.

con compuesto bifuncionales de fórmula

V-A-V

(IX)

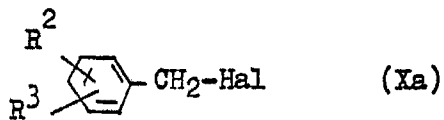
10. donde A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen el significado indicado y V significa



15.

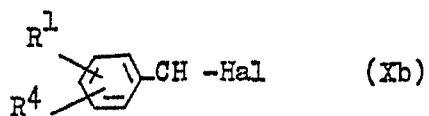
Los compuestos de fósforo de fórmulas (VIIa), (VIIb) y (IX) necesarios como productos de partida se obtienen haciendo reaccionar compuestos de halogenometilo, preferentemente compuestos de clorometilo o de bromometilo de fórmulas

20.



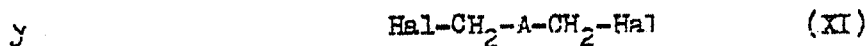
(Xa)

o bien



(Xb)

25.



con compuestos de fósforo P(OR)<sub>3</sub>, R-P(OR)<sub>2</sub>, RO-P(R)<sub>2</sub> ó P(R)<sub>3</sub>, donde R tiene el significado indicado. Preferentemente significa

30. significa R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo enlazado con oxígeno, enlazado al fós-

foro, por el contrario, fenilo.

Para la obtención de los productos finales se condensan los correspondientes componentes en presencia de agentes de condensación básicos en disolventes orgánicos.

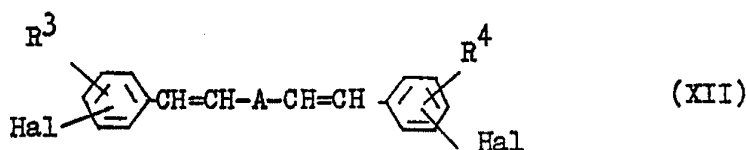
5. Como disolventes se emplean ventajosamente disolventes indiferentes, por ejemplo, hidrocarburos, tales como tolueno o xileno, o alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, glicol, glicoléteres, tal como 2-metoxietanol, hexanol, ciclohexanol, ciclooctanol, además éteres, tales como diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano; además, las formamidas, N-metilpirrolidona, sulfoxido dimetílico y amidas del ácido fosfórico.

10. Tienen preferencia la dimetilformamida, la dimetilacetamida y las tris-dialquilamidas del ácido fosfórico, donde alquilo es, especialmente, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo.

15. Como agentes de condensación entran en consideración los compuestos fuertemente básicos, tales como los hidróxidos de metal alcalino o de metal alcalino térreo, las amidas alcalinas o alcalinotérreas y los alcoholatos de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido potásico, hidróxido sódico, terc-butolato potásico, amidas sódica o metilatos sódico, además, los compuestos alcalinos del sulfoxido dimetílico y los hidruros alcalinos, así como, en caso dado, las dispersiones de metal alcalino.

20. Se trabaja preferentemente en el margen de temperaturas de 0 hasta 120°C.

25. Otro procedimiento para la obtención de los compuestos de fórmula (I) consiste en hacer reaccionar los compuestos de bis-halógeno de fórmula (XII)



5.

con compuestos de fósforo de fórmula



10. donde A, R, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> tienen los significados indicados y Hal significa preferentemente cloro o bromo.

La condensación se puede realizar bajo ausencia o en presencia de un disolvente orgánico. Se dá preferencia a la reacción sin disolvente.

15. Catalizadores de condensación adecuados son las sales de metal pesado que se emplean convenientemente en cantidades de 0,01 hasta 0,05 moles. Se emplean con preferencia los haluros di- y monovalentes de los metales de los grupos secundarios, tales como CuCl, CuJ, CoCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub>.

20. Las temperaturas de reacción se pueden variar dentro de un amplio margen, trabajándose por lo general entre 150 y 250°C, preferentemente entre 160 y 200°C.

Los compuestos de fórmula (XII) se obtienen según procedimientos conocidos.

25. Los compuestos de la (I) según la presente invención, se obtienen asimismo si los correspondientes aldehído-anilos se hacen reaccionar en un disolvente aprótico dipolar, tal como dimetilformamida, en presencia de agentes de condensación básicos con los correspondientes compuestos de meti-

30. lo.

5. En los productos de reacción de los procedimientos anteriores se pueden realizar ulteriores transformaciones en si conocidas, tales como halogenizaciones, modificaciones funcionales de grupos carboxilos, introducción de grupos clorometilo o intercambio de átomos de halógeno por grupos ciano.

10. Los compuestos de fórmula (I) muestran en estado disuelto o finamente repartido una fluorescencia azul muy fuerte. Son adecuados, individualmente o como mezclas para blanquear los más distintos materiales sintéticos, semisintéticos o naturales orgánicos.

15. Especialmente adecuados son los nuevos compuestos de fórmula (I) conteniendo grupos éster ácido fosfónico para blanquear materiales fibrosos sintéticos orgánicos a base de poliésteres, de materiales sintéticos tales como PVC blando, polietileno y polipropileno. También se pueden blanquear bien los látices de ésteres acrílicos, ésteres de polivinilo y poliestirenos.

20. Por otra parte, los compuestos de fórmula (I) que contienen grupos ácido fosfónico son adecuados para el blanqueado de algodón, celulosa y poliamidas a partir de flotas de lavado. Muestran, con respecto a los compuestos comparables ventajas en el grado de blancura, en la solidez a la luz y en la solubilidad en el agua.

25. Los compuestos de fórmula (I) se pueden emplear además con su gran rendimiento en cuantos y alta solidez a la luz como laser-colorantes variables en la región de espectro azul de 400 nm - 480 nm. Para esta finalidad se emplean en la disposición tal y como se describe en la publicación alemana DE-OS 1 764 982 y DE-OS 1 910 784.

30. Para sus diferentes empleos como blanqueadores sean

mencionados, sin que el resumen a continuación refleje cualquier limitación a este respecto, los siguientes grupos de materiales orgánicos siempre que entre en consideración un blanqueo óptico de los mismos:

5.

I.

Materiales sintéticos, orgánicos, de alto peso molecular:

10.

a) Los productos de polimerización a base de compuestos orgánicos conteniendo como mínimo un enlace doble carbono-carbono polimerizable, es decir, sus homo- o copolímeros así como sus productos de tratamiento ulterior, tales como los productos de reticulación, de injerto o de degradación, las mezclas de polímeros, etc., siendo mencionadas como ejemplos:

15.

Los polímeros a base de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, especialmente de compuestos acrílicos (tales como por ejemplo, ésteres de acrílo, ácidos acrílicos, acrilonitrilo, acrilamidas y sus derivados, o sus análogos meta-crílicos), de hidrocarburos olefínicos (tales como por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, estirenos, dien-

20.

nos, tales como especialmente butadieno, isopreno, es decir, también los cauchos y polímeros similares al caucho, además, los así llamados polímeros ABS), los polímeros a base de compuestos de vinilo y vinilideno (tales como por ejemplo, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, ácido vinyl-sulfónico, viniléteres, alcohol vinílico, cloruro de vinilideno, carbazol vinílico), los hidrocarburos halogenados (cloropreno, etilenos ulteriormente halogenados), de aldehídos y cetonas insaturados (por ejemplo, acroleína, etc.), de compuestos de alilo, etc., los productos de polimerización de injerto (por ejemplo, por injerto de monómeros

25.

30.

5. de vinilo), los productos de reticulación (por ejemplo, mediante reticuladores bi- o polifuncionales, tales como divinilbenceno, compuestos alílicos polifuncionales o compuestos bisacrílicos), o por degradación parcial (hidrólisis, despolimerización) o modificación de agrupaciones reactivas (por ejemplo, esterificación, -eterización, halogenización, autoreticulación).
10. b) Otros productos de polimerización, tal y como se obtienen por apertura del anillo, por ejemplo, las poliamidas del tipo policaprolactama, además, los polímeros de formaldehído o los polímeros que se obtienen tanto a través de poliadición como también a través de policondensación, tales como poliéteres, politioéteres, poliacetales, tioplastos.
15. c) Los productos de policondensación o los condensados previos a base de compuestos bi- o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homo- y co-condensación, así como los productos de los tratamientos ulteriores, de los cuales son mencionados como ejemplo:
20. los poliésteres, saturados (por ejemplo, polietilentereftalato) o insaturados (por ejemplo, los policondensados de ácido maléico-dialcohol, así como sus productos de reticulación con monómeros de vinilo copolimerizables), sin ramificar, así como ramificados (también a base de alcoholes polivalentes, tales como por ejemplo, resinas alquídicas); las poliamidas (por ejemplo, hexametilendiamin-adipato), resinas de maleinato, resinas de melamina, resinas del fenol, resinas anilina, resinas de furano, resinas de carbamida o bien también sus condensados previos y productos de constitución análoga, policarbonatos, resinas de
- 25.
- 30.

silicona y otras.

d) Los productos de poliadición, tales como poliuretanos (reticulados y sin reticular), las resinas de epóxido.

II.

5. Los materiales orgánicos semisintéticos, tales como por ejemplo, ésteres de celulosa o ésteres mixtos (acetato, propionato), nitrocelulosa, éter de celulosa, celulosa regenerada (viscosa, amoniaco cúprico-celulosa) o sus productos de tratamiento ulterior, materiales sintéticos de caseína.

10. III.

Los materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal, por ejemplo, a base de celulosa o proteínas tales como algodón, lana, seda, rafia, yute, cáñamo, pieles y pelos, cueros, masas de madera en fina repartición, resinas naturales (tales como colofonio, especialmente resinas para lacas), además, caucho, gutapercha, balata, así como sus productos de tratamiento ulterior y modificación (por ejemplo, por endurecimiento, reticulación o injerto), los productos de degradación (por ejemplo, por hidrólisis, despolimerización), por modificación de productos conteniendo grupos reactivos (por ejemplo, por acilación, halogenización, reticulación, etc.).

15.

20.

Los materiales orgánicos que entran en consideración se pueden presentar en los más distintos estados de elaboración (materias primas, semifabricados o productos terminados) y estados agregados. Se pueden presentar, por una parte, en forma de las estructuras de las más distintas conformaciones, es decir, también por ejemplo, como cuerpos estirados, principalmente triidimensionales, tales como bloques, placas, perfiles, tubos, piezas conformadas por colada por inyección o piezas de las más distintas clases, recortes o granulados, materia-

25.

30.

- les espumados; cuerpos desarrollados principalmente en dos dimensiones, tales como películas, láminas, lacas, cintas, revestimientos, impregnaciones y recubrimientos o, principalmente, cuerpos desarrollados monodimensionalmente, tales como
5. hilos, fibras, copos, cerdas, alambres. Los mencionados materiales se pueden presentar, por otra parte, también en estado sin conformar en los más distintos estados homogéneos e inhomogéneos de distribución, por ejemplo, como polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, látices (ejemplos: soluciones de laca, dispersiones de polímeros, salmueras, gelés,
10. masillas, pastas, ceras, masas aglutinantes y de relleno, etc.).

- Los materiales fibrosos se pueden presentar, por ejemplo, como hilos sin fin, fibras de mechón, copos, mercancía en madejas, hilos textiles, filamentos, hilos, vellones de fibras, fieltros, algodones, estructuras en forma de copos, o también como tejidos textiles o combinaciones textiles, tricotados, así como también como papel, cartones o masas para papel, etc.
- 15.

- Los compuestos a emplear según la presente invención tienen también importancia para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, especialmente tejidos textiles. Siempre que las fibras que como fibras de sin fin, en forma de madejas, tejidos, tricotados, vellones, sus tratos cubiertos
20. con copos o materiales compuestos, se hayan de blanquear según la presente invención, esto se realiza ventajosamente en medio acuoso donde los correspondientes compuestos se encuentran en forma finamente repartida (suspensión, en caso dado, solución). En caso dado se puede agregar durante
25. el tratamiento un agente de dispersión, tal como por ejem-
- 30.

plo, jabones, poliglicoléteres de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejtias residuales de celulosas sulfítica o los productos de condensación de ácidos naftalín-sulfónicos, en caso dado alquilados, con formaldehido. Ha

5. demostrado ser especialmente conveniente trabajar en un baño neutro, débilmente alcalino o ácido. Asimismo es ventajoso efectuar el tratamiento a temperaturas más elevadas de unos 50 hasta 100°C, por ejemplo, a la temperatura de ebullición del baño o en sus proximidades (unos 90°C).

10. Para el ennoblecimiento según la presente invención también entran en consideración las soluciones en disolventes orgánicos, tal y como se efectúa en la práctica del teñido en el así llamado teñido en disolvente (aplicación foulardación-termofijación, procedimiento de extracción

15. en máquinas de teñido de tambor), por ejemplo, para los sustratos de poliamida y poliéster.

Los nuevos blanqueadores a emplear según la presente invención se pueden agregar o bien incorporar a los materiales antes o durante su conformación. Así se pueden

20. agregar, por ejemplo, en la fabricación de películas, láminas, cintas o cuerpos conformados a la masa a extrusionar o a la masa a colar por inyección o disolver antes de hilar en la masa de hilado, dispersar, o cuidar de cualquier

otra forma de distribución fina homogénea. Los blanqueadores se pueden agregar también a los productos de partida,

25. a las mezclas de reacción o a los productos intermedios para la obtención de materiales orgánicos total o semi-sintéticos, éste es, también antes o durante la reacción química, por ejemplo, en una policondensación (ésto es tam-

30. bién en los recondensados) o en una polimerización (ésto es

también en los prepolímeros) o en una poliadición.

5. Los nuevos blanqueadores se pueden emplear naturalmente también en todos aquellos lugares donde se combinan materiales orgánicos de la clase arriba señalada con materiales inorgánicos en cualquier forma (los ejemplos típicos: detergentes, pigmentos blanqueadores en sustancias orgánicas).

Las nuevas sustancias blanqueadores se caracterizan por una resistencia al calor especialmente buena, solidez a la luz y estabilidad a la migración.

10. La cantidad de los nuevos blanqueadores a emplear según la presente invención, referido al material a blanquear, puede oscilar entre amplios límites. Ya con cantidades muy reducidas, en casos determinados, por ejemplo, aquellos de un 0,001 % en peso, se pueden lograr un efecto claro y duradero. Pero también se pueden emplear cantidades de hasta un 15. 0,5 % en peso y más. Para la mayoría de las necesidades prácticas son preferentemente interesantes cantidades entre un 0,01 y 0,2 % en peso.

20. Los nuevos compuestos que sirven como blanqueadores se pueden emplear, por ejemplo, también como sigue:

- a) En mezclas con colorantes o pigmentos, o como aditivos a los baños de teñido, a las pastas de estampación, de moderación o de reserva. Además también para el tratamiento ulterior de teñidos, impresiones o grabados por mordiente.
25. b) En mezclas con así llamados "transmisores", antioxidantes, agentes protectores contra la luz, estabilizadores al calor, agentes blanqueadores químicos o como aditivo a baños de blanqueo.
30. c) En mezcla con reticuladores, agentes de apresto, tales como almidones, o aprestos de obtención sintética. Los pro-

ductos de la presente invención se pueden agregar ventajosamente también a las flotas empleadas para lograr un apresto antiarrugas.

5. d) En combinación con detergentes. Los detergentes y los agentes de lavado se pueden agregar independientemente a los baños de lavado a emplear. También es ventajoso emplear detergentes que ya contengan mezclados los blanqueadores. Como detergentes son adecuados, por ejemplo, los jabones, las sales de los agentes de lavado de sulfonato, tales como por ejemplo, de benzimidazoles sustituidos en el átomo de carbono en la posición 2 por radicales alquilo superiores, además, las sales de los ésteres de ácidos monocarboxílicos del ácido 4-sulfoftálico con alcoholes grasos superiores, además, las sales de los sulfonatos de alcohol grasos, ácidos alquilarilsulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxi- o aminosulfónicos alifáticos. Asimismo se pueden emplear detergentes no ionógenos, por ejemplo, poliglicoléteres que se derivan del óxido etilénico y alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas.
- 10.
- 15.
20. e) En combinación con materiales de carga polímeros (productos de polimerización, de policondensación o de poliadiación), en los cuales los blanqueadores están incorporados en caso dado junto con otras sustancias en forma disuelta o dispersada, por ejemplo, en los agentes de recubrimiento, de impregnación o de aglutinación (soluciones, dispersiones, emulsiones), textiles, vellones, papeles, cuero.
- 25.
30. f) Como aditivo a los productos industriales más distintos para hacer estos más comerciales o para evitar desventa-

jas en su capacidad de uso, por ejemplo, como aditivo a las colas, a los adhesivos, a las pastas dentales, a las pinturas, etc.

5. g) En combinación con otras sustancias de efecto blanqueador (por ejemplo, para variar la tonalidad).  
h) En preparados de baños de hilado, es decir, como aditivos a los baños de hilado, para mejorar la capacidad de deslizamiento para la ulterior elaboración de fibras sintéticas.

10. Los compuestos de la fórmula indicada al principio se pueden emplear como escintiladores para las más distintas finalidades de clase fotográfica, tal como para la reproducción electrofotográfica o para la supersensibilización.

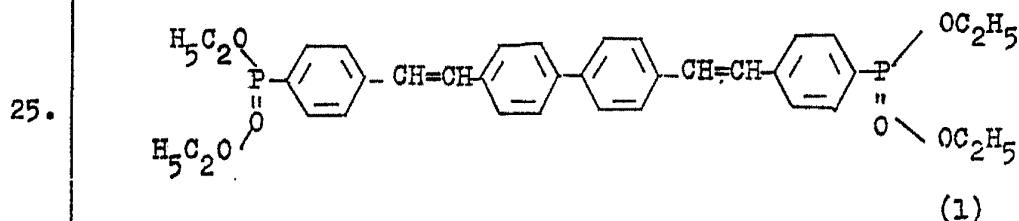
15. Si el procedimiento de blanqueo se combina con otros métodos de tratamiento o de ennoblecimiento se efectúa el tratamiento combinado ventajosamente con ayuda de correspondientes preparados estables. Tales preparados se caracterizan porque contienen compuestos blanqueadores de la fórmula general indicada al principio así como agentes de dispersión, detergentes, transmisores, colorantes, pigmentos o agentes de apresto.

20. Para el tratamiento de una serie de sustratos fibrosos, por ejemplo, de fibras de poliéster, con los blanqueadores de la presente invención, se procede convenientemente  
25. impregnando estas fibras con las dispersiones acuosas de los blanqueadores a temperaturas inferiores a 75°C, por ejemplo, a temperatura ambiente, y sometiéndolas a un tratamiento térmico seco a temperaturas superiores a 100°C, recomendándose por lo general el secar el material fibroso previamente  
30. aún a temperatura moderadamente más elevada, por ejemplo,

a como mínimo unos 60°C hasta unos 100°C. El tratamiento térmico en estado seco se efectúa entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225°C, por ejemplo, por calentamiento en una cámara secadora, por planchado en el intervalo de temperaturas indicado e también por tratamiento con vapor de agua recalentado, seco. El secado y el tratamiento térmico secador se pueden efectuar también directamente uno detrás del otro o resumir en un solo proceso de trabajo.

Ejemplo 1

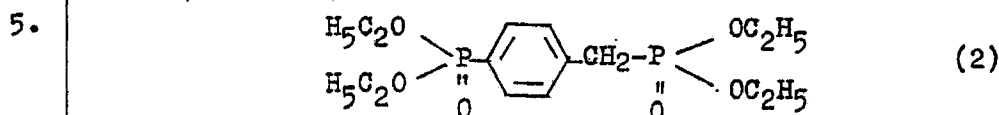
10. A una solución de 36,4 g (0,1 mol) de 4-dietoxi-fosfenometilbencenofosfonato de dietilo y 10,5 g (0,05 molés) de 4,4'-diformilbifenilo en 50 cc de triamida de ácido hexametilfosfórico se gotean en el transcurso de 30 minutos 100 cc de una solución 1-molar de etilato sódico en etanol de manera que la temperatura no sobrepase los 50°C. Se agita durante 15. 4 horas a 40 hasta 50°C, se ajusta con ácido acético a un pH de 4 hasta 5, la mayor parte del disolvente se separa por destilación en vacío y el residuo se agrega a 200 cc de agua de hielo. El precipitado amarillento se separa por succión, se 20. lava con agua y se seca. Se obtienen así 22,9 g (72,7 % de la teoría) de producto en bruto de fórmula



que se purifica recristalizando varias veces en xileno. La sustancia tiene una fuerte fluorescencia azul si se disuelve 30. en dimetilformamida y produce, incorporada en polietilen-teref-

talato, un fuerte efecto blanqueador con buenas solideces.

El compuesto dietoxifosfonometílico empleado de fórmula



se obtiene de la manera siguiente:

10. A una solución de 228 g (1 mol) de 4-metilbenceno-  
fosfonato de dietilo en 1000 cc de tetraclorocarbano anhidro  
se agrega a 60°C, en porciones, una mezcla de 196 g (1,1 mo-  
les) de N-bromosuccinimida, 1,33 g de peroxidodibenzoílico  
y 1,33 g de azo-bis-isobutironitrilo y se agita a temperatura  
15. de reflujo aún durante 4 horas. Después se separa las succini-  
mida por filtración, la torta de filtrado se lava con 100 cc  
de tetraclorocarbano y el filtrado se evapora en vacío. El  
producto en bruto oleaginoso es lo suficientemente puro y se  
sigue elaborando sin destilación (rendimiento 90 % de la teo-  
20. ría).

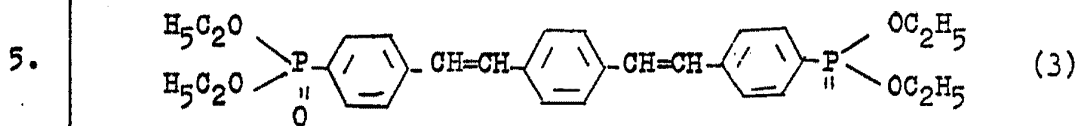
61,4 g (0,2 moles) de 4-bromometilbencenofosfonato  
de dietilo en bruto se gotea a 150°C a 49,8 g (0,3 moles) de  
trietilfosfito. Después se eleva la temperatura en el trans-  
curso de 3 horas lentamente a 180°C y se destila en alto  
25. vacío. Se obtienen 60 g (82 % de la teoría) del p.eb. 0,5  
135 hasta 150°C.

En igual forma se obtienen también los correspon-  
dientes derivados meta- y orto-fosfónicos de fórmula (2).

Ejemplo 2

30. Análogo al ejemplo 1 da la reacción de 4-dietoxi-

fosfonometilbencenofosfonato de dietilo con aldehido tereftálico 18,3 g (66 % de la teoría) del compuesto de fórmula



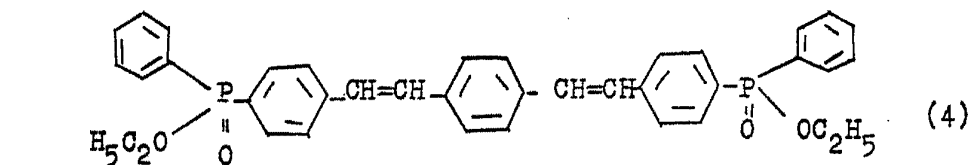
como cristales amarillos. Estos se pueden purificar disolviendo y precipitando en tolueno/ligroina bajo adición de tierra blanqueadora; fluorescencia en dimetilformamida: azul tirando a rojo.

10.

Ejemplo 3

En igual forma como en el ejemplo 1 se obtiene de 39,6 g (0,1 mol) de (4-dietoxifosfonometilbenceno)-fenilfosfinato de etilo y 6,7 g (0,05 moles) de aldehydotereftálico el

15.



en forma de cristales amarillo pálido (tolueno), cuya solución en dimetilformamida muestra una fluorescencia intensa, azul tirando a rojo.

25.

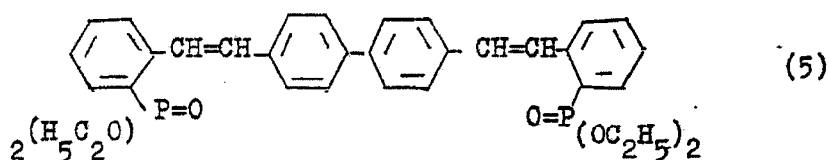
Ejemplo 4

A una suspensión de 0,6 g de cloruro de níquel (II) y 33,2 g (0,2 moles) de trietilfosfito se agregan a 160°C 51,6 g (0,1 mol) de 4,4'-di-(2-bromoestiril)-bifenilo de manera que el bromuro etílico se separe igualmente por destila-

30.

ción y puede ser recogido. Para completar la reacción se calienta aún durante unas 2 hasta 3 horas a 200°C. Después se separa el exceso de trietilfosfito por destilación, se deja enfriar a 100°C, se mezcla con 50 cc de tolueno, se clarifica con tierra blanqueadora y se separa por filtración. Al filtrado se le agregan 30 cc de metilciclohexano y la solución se deja cristalizar. Rendimiento: 41 g (65 % de la teoría) de cristales amarillo pálido del compuesto de fórmula

10.



15.

cuya solución en dimetilformamida muestra una intensa fluorescencia azul tirando a rojo.

Ejemplo 5

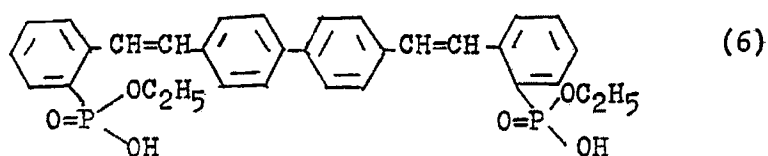
20.

12,6 g (0,02 moles) del compuesto (5) se calientan con 4,5 g (0,08 moles) de hidróxido potásico en 50 cc de metilglicol durante 10 horas bajo reflujo. Después se separa el disolvente por destilación y el residuo se disuelve en 100 cc de agua destilada, se clarifica en caliente con carbón activo y se separa por filtración. El filtrado se ajusta con ácido

25.

clorhídrico concentrado a un pH 2. Después de separar por filtración y secar se obtienen 9,9 g (86,1 % de la teoría) de cristales amarillo pálido de un compuesto de la estructura

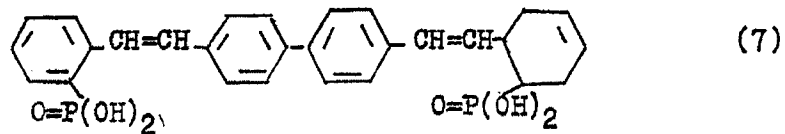
30.



que, recristalizada en dimetilformamida muestra una fuerte fluorescencia azul, tirando a rojo.

Por reacción por encima de 150°C en el autoclave se obtiene que los mismos compuestos de partida, en forma análoga, por el contrario el compuesto de fórmula

5.



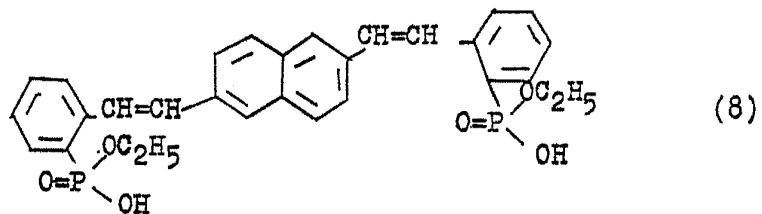
10.

que, recristalizado en ácido acético glacial muestra una fluorescencia azul tirando a rojo.

Ejemplo 6

En forma similar se obtiene de 2,6-di(2-bromoetil)-naftalina, por reacción con trietilfosfite y hidróxido potásico, el compuesto de la estructura

15.



20.

en forma de cristales amarillo pálido que se recristalizan en dimetilformamida mostrando en éste una fuerte fluorescencia azul.

25.

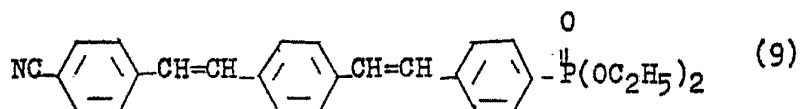
Ejemplo 7

30,7 g (0,1 mol) de 4-bromometilbencenofosfonato de dietilo y 23,7 g (0,14 moles) de trietilfosfite se agitan a temperatura de reflujo durante 2 horas. Después se separa por destilación en vacío el trietilfosfite en exceso y el

30.

residuo se mezcla con 100 cc de dimetilformamida anhidro. A esta solución se agregan 18,7 g (0,08 moles) de 4-formil-4'-ciano-estilbeno y a 50°C se gotea en el transcurso de 30 minutos una solución de 2,3 g de sodio en 50 cc de etanol.

5. Después de haber agitado la solución bajo nitrógeno durante 4 horas a 50°C se vierte la mezcla de reacción en 500 cc de agua y con ácido acético se ajusta a un pH 4-5. Se extrae 3 veces, cada una con 100 cc de cloroformo. La fase orgánica se lava entonces en cada caso una vez con 100 cc de solución saturada de carbonato sódico y 100 cc de agua. Después de secar sobre sulfato sódico anhidro y separar por filtración se retira el disolvente en vacío. El residuo se mezcla con 50 cc de tetraclorocarbano. Se obtienen 18,8 g (53 % de la teoría) de polvo cristalino amarillo pálido del compuesto de fórmula
- 10.
- 15.



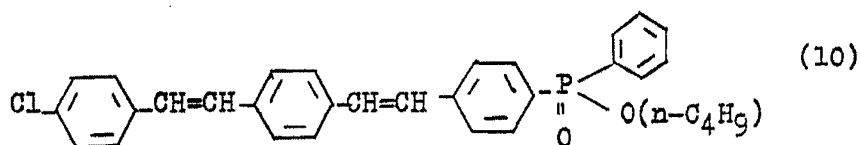
20. que se purifica por recristalización en tolueno. Disuelta la sustancia en dimetilformamida tiene una fluorescencia fuertemente azul y suministra sobre poliésteres, por el procedimiento de extracción, unos efectos de blanqueo muy buenos con muy buenas solideces.
- 25.

- Para la obtención del compuesto (9) se puede emplear con igual resultado también tereftalaldehido y hacer reaccionar consecutivamente con las cantidades correspondientes de 2-dietoxifosfonometilbenzonitrilo y 4-dietoxifosfonometilbenzenofosfonato de dietilo. Como disolvente se emplea en
- 30.

lugar de dimetilformamida también triamida del ácido hexametilfosfórico. El aislamiento del compuesto asimétrico de fórmula (9) de la mezcla se puede efectuar por recristalización o separación por cromatografía en columna.

5. Ejemplo 8

En igual forma como en el ejemplo 7 se obtiene de 13,2 g (0,05 moles) de 4-dietoxifosfonometilclorobenceno, 21,2 g (0,05 moles) de (4-dietoxifosfonometilbenceno)-fenilfosfinato de n-butilo y 3,35 g (0,025 moles) de tereftaldehido o compuesto de fórmula

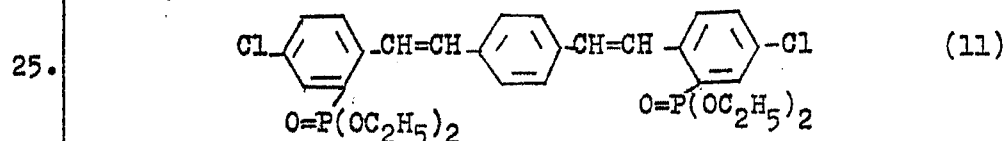


15.

En xileno se obtienen cristales amarillo pálido cuya solución en dimetilformamida muestra una intensa fluorescencia azul tirando a rojo.

Ejemplo 9

20. Análogo al ejemplo 4 se obtiene de los correspondientes compuestos de dibromodiestirilo y trietilfosfite el compuesto de fórmula

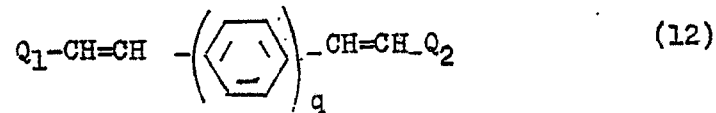


30.

como cristales amarillo pálido que se recristalizan en xileno y en dimetilformamida tienen una fluorescencia azul tirando a rojo.

En la tabla I a continuación se mencionan ulteriores compuestos especialmente valiosos que corresponden a la fórmula

5.



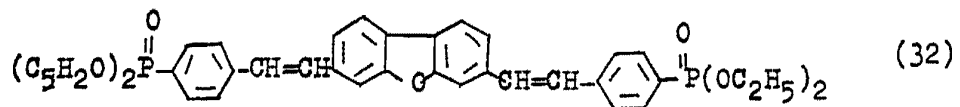
10. El aislamiento de los compuestos asimétricos de las mezclas con los compuestos simétricos se puede realizar en caso dado tomando como base las distintas solubilidades de los compuestos por recristalización o por separación en cromatografía de columna.

T A B L A I

Nr.	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	q	Fluorescencia en DMF
13	4-dietoxifosfonofenilo	2-cianofenilo	2	azul neutro
14	4-di-n-butoxifosfonofenilo	4-bifenililo	1	azul
15	4-dietoxifosfonofenilo	2-ciano-4-metoxifenilo	1	azul
16	4-dietoxifosfonofenilo	3-cianofenilo	2	azul
17	4-fosfonofenilo	4-fosfonofenilo	2	azul tirando a rojo
18	4-(hidroxi-fenilfosfonil)-fenilo	4-(hidroxi-fenilfosfonil)-fenilo	1	azul intenso
19	2-carboxifenilo	2-fosfonofenilo	2	azul tirando a rojo
20	3-fosfonofenilo	2,4-disulfofenilo	2	azul pálido fuerte
21	4-etoxicarbonilfenilo	4-dietoxifosfonofenilo	2	azul-violeta
22	3-metoxi-4-metilfenilo	4-difenilfosfinilfenilo	1	azul tirando a verde
23	4-acetilfenilo	4-(propil-metoxi-etoxifosfonil)-fenilo	2	azul neutro
24	4-(p-anisil-etoxifosfonil)-fenilo	2-fosfonofenilo	2	azul
25	4-dibenciloxifosfonofenilo	4-dibenciloxifosfonofenilo	1	rojo-violeta
26	3-cloro-4-ciano-fenilo	4-difenoxifosfonofenilo	1	azul
27	2-metil-4-ciano-fenilo	3-di-isopropoxifosfonofenilo	1	azul
28	2-ciano-5-metoxifenilo	4-p-anisilmetoxifosfonilfenilo	1	azul tirando a verde
29	3-cloro-4-cianofenilo	3-cloro-4-dietoxifosfonofenilo	2	azul
30	3-di-(2-metoxietoxi)-fosfonofenilo	3-di-(2-metoxietoxi)-fosfonofenilo	2	azul
31	2-fosfonofenilo	2-fosfonofenilo	2	azul tirando a rojo

Ejemplo 10

5. A una solución de 23,4 g (0,05 moles) de 2,7-bis-(di-  
toxisfosfometil)-dibenzofurano y 24,2 g (0,1 mol) de 4-formil-  
bencenofosfonato de dietilo en 150 cc de dimetilformamida se  
agregan en porciones, en el transcurso de 30 minutos, 13,6 g  
(0,2 moles) de etilato sódico. Después se agita durante 5 horas  
a 50°C, la mezcla se reacción se vierte en 500 cc de agua y  
se pone neutro con ácido clorhídrico concentrado. Después de  
separar por filtración y secar se obtienen 23,5 g (73 % de  
10. la teoría) del compuesto de fórmula



15.

como polvo cristalino amarillo pálido que, recristalizado en  
sileno y disuelto en dimetilformamida tiene una fuerte fluo-  
rescencia azul.

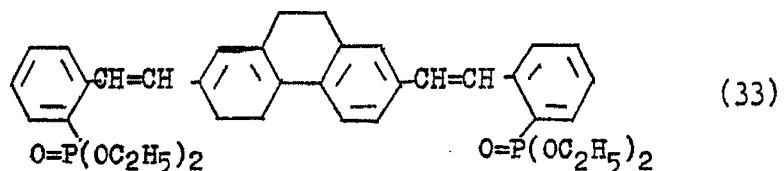
20.

La obtención del 4-formil-bencenofosfonato de dieti-  
lo se efectuó en forma conocida por bromización de 4-metil-  
bencenofosfonato de dietilo y ulterior reacción con hexametil-  
entetramina en ácido acético.

Ejemplo 11

25.

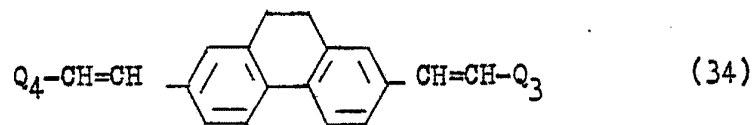
Análogo al ejemplo 4 se obtiene de 2,7-(di-2-bromo-  
estiril)-9,10-dihidrofenantreno y trietilfosfito el compuesto  
de fórmula



30.

que se recristaliza en xileno bajo adición de tierra blanqueadora, y disuelto en dimetilformamida muestra una fuerte fluorescencia azul.

5. En forma similar se obtienen también los compuestos de diestirilo de fórmula general



10.

mencionados en la siguiente tabla II.

T A B L A II

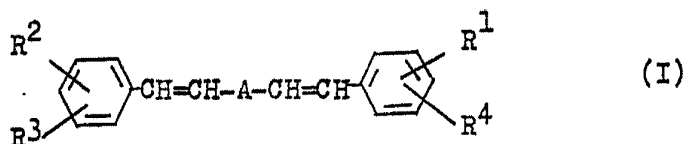
Nr.	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Fluorescencia en DMF
15. 35	2-fosfonofenilo	2-fosfonofenilo	azul tirando a rojo
36	3-dipropoxifosfonofenilo	3-dipropoxifosfonofenilo	azul-violeta
37	2-clorofenilo	4-feniletoxifosfonilfenilo	azul
20. 38	fenilo	4-fenilmetilfosfinilfenilo	azul

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos de diestirilo de fórmula (I)

5.



donde

10. A significa 1,4-fenileno, 4,4'-bifenilileno, 4,4''-terfenilileno, 1,4-, 1,5-, 2,6-naftileno, 9,10-dihidro-2,7-fenantrenileno o 2,7-dibenzofuranileno,

R<sup>1</sup> significa un grupo ácido fosfónico, fosfonílico o fosfinílico, en caso dado funcionalmente modificado,

15. R<sup>2</sup> significa hidrógeno, un grupo ácido fosfónico, fosfinílico o fosfinílico, en caso dado funcionalmente modificado, sulfato, carboxi, alcóxicarbonilo, arilóxicarbonilo, aralcoxicarbonilo, aminocarbonilo, ciano, halógeno, alquilo, aralquilo, alqueno, hidroxilo, alcoxilo, aralcoxilo, cicloalcoxilo, ariloxilo, alquilmecapto y

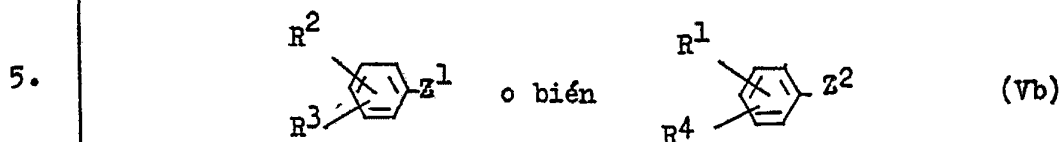
20. R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan hidrógeno, halógeno, alquilo, alqueno, arilo, aralquilo, alcoxilo, alcóxicarbonilo, aminocarbonilo, ciano, sulfato, aminosulfonilo, acilo, acilamino, hidroxilo, ariloxilo, aralcoxilo, alquenoiloxilo, carboxilo o aciloxilo y

25. donde los restos cíclicos y acíclicos no pueden contener sustituyentes no cromóforos, caracterizado porque el compuesto de fórmula (IV)

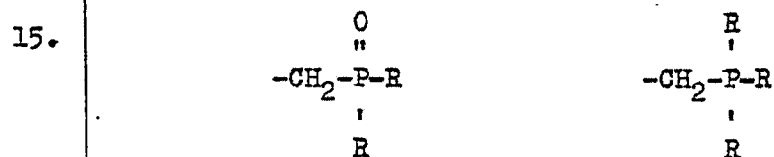
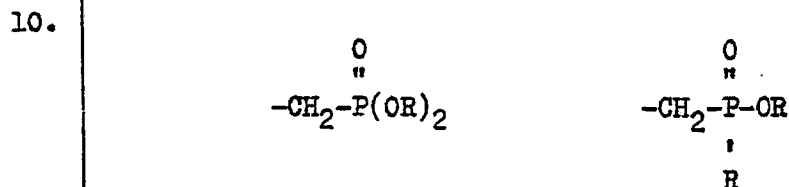


30.

se hace reaccionar en proporción molar 1:1:1 en cada caso con un compuesto de fórmula



donde cada uno de los símbolos  $Z_1$  o bien  $Z_2$  significa un grupo formilo y el otro una agrupación de fórmula

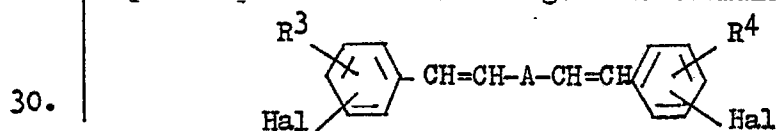


donde

20. R significa un resto  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo, en caso dado ulteriormente sustituido, un resto  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -cicloalquilo o un resto arilo, en caso dado ulteriormente sustituido.

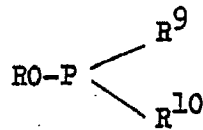
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en disolventes orgánicos y en presencia de agentes de condensación básicos.

3.- Procedimiento para la obtención de compuestos de diestirilo según la reivindicación 1, caracterizado porque compuestos de bis-halógeno de fórmula



donde A, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen el significado indicado en la reivindicación 1, y Hal significa cloro o bromo, se hacen reaccionar con compuestos de fósforo de fórmula

5.



10. donde R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> significan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, bencilo, fenilo, en caso dado sustituido por metilo, metoxi o cloro, un grupo de fórmula -OH o -OR<sup>11</sup>, o un resto de fórmula -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>11</sup>, R<sup>11</sup> significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, bencilo o fenilo y n representa un número entero de 1 hasta 4 y R significa un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado ulteriormente sustituido, un resto C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquilo o un resto arilo, en caso

15. dado ulteriormente sustituido.

4.- Procedimiento para la obtención de compuestos de diestirilo sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 FEB. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PONDO

p. p. Firmador J. Suarez Diaz

