

CASE 1708/GC 85 CIP⁺



289318

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "EL PROCEDIMIENTO PARA LA ELEVACION DE GRADIENTE DE UN
DERIVADO BIS-TRIZINILAMINO DE ESTILBENO", a favor de la fir-
ma suiza J.R. GEIGY A.-G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

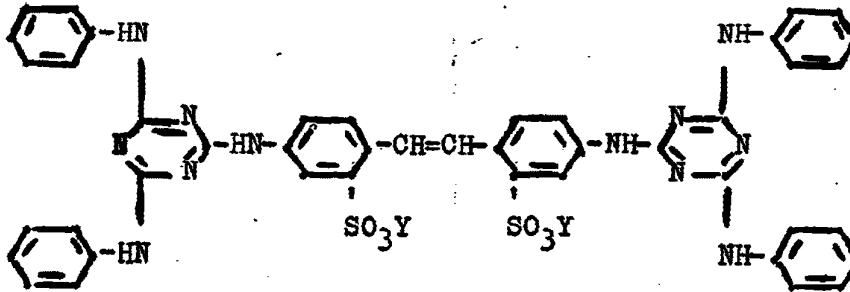
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la elevación de gra-
diente de un derivado bis-triazinilamino de estilbeno
que puede estar circunscrito por la fórmula I general
siguiente:

289318



5.



10.

donde Y es un cation, particularmente un cation de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos o un cation amónico derivado de amonio, aminas primarias, secundarias o terciarias.

15.

Más específicamente, la presente invención pertenece a una forma única cristalina de un compuesto de la fórmula anterior y a un procedimiento para la elevación de gradiente de tal compuesto mediante un tratamiento de presión y calor a fin de obtener una nueva forma cristalina del mismo.

20.

Compuestos de la fórmula anterior son, desde un punto de vista comercial, valiosos como agentes abrillantadores o blanqueadores ópticos o fluorescentes. Como tales, son particularmente apropiados y deseables para su incorporación en jabones y detergentes. Pero el mismo efecto blanqueador o abrillantador puede lograrse en materiales textiles, plásticos y otros materiales orgánicos. Además, tales agentes abrillantadores hallan también aplicación en tratamientos de especialidades textiles, tales como champues para felpudos y tapicerías, ablandadores, ácido y anticloro para lavandería comercial, resinas de lavado

25.

30.



289318

y consumo, almidones para aerosoles, etc.

Un derivado bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula anterior en la que Y es, por ejemplo, sódico, puede obtenerse de acuerdo con varios procedimientos bien conocidos en el arte anterior. Por ejemplo, puede prepararse mediante hacer reaccionar en primer lugar dos moles de cloruro cianúrico con un mol de ácido 4,4'-diamino-estilbena-2,2'-disulfónico a una temperatura de 0° a 10°C, y en segundo lugar, hacer reaccionar el producto de condensación obtenido con 4 moles de anilina a una temperatura de 10 a 40°C, para cambiar dos átomos de cloro por grupos anilino y elevar luego la temperatura desde 70° a 98°C con el fin de cambiar los dos últimos átomos de cloro por grupos anilino y neutralizar el producto de reacción obtenido con hidróxido sódico.

El producto producido según tal procedimiento estándar presenta ciertas deficiencias y defectos; o bien es un producto amarillo amorfo, o bien resulta en una forma cristalina relativamente inestable de color blanco o amarillento, que es higroscópico y con tendencia a volverse amarillo y amorfo. Este producto comunica un matiz que vira desde el amarillo al amarillo verdoso, estéticamente indeseable, a los jabones y a los detergentes, etc., a los que dicho producto es incorporado, cuando éstos se exponen a humedades relativamente elevadas (por ejemplo, superiores al 75%) a, o por encima de 30°C, durante largos periodos de tiempo. Tales decoloraciones indeseables son producidas también, o ayudadas, por la presencia de ciertos disolventes, agentes electrolíticos y otras normalmente presentes en, o adicionados, a los jabones y detergentes



289318

y otros materiales. Así, este producto no satisface ciertas condiciones requeridas para el envejecimiento.

Por consiguiente, un objeto de este invento es superar estas desventajas inherentes al procedimiento standard, para obtener un derivado bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula anterior. Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para elevar el gradiente o mejorar tal compuesto en las condiciones de estabilidad y calidad de manera que se haga adecuado eminentemente para su incorporación en los jabones, detergentes y otros materiales orgánicos. Otro ulterior objeto de este invento es el de producir una nueva y única forma cristalina de tal compuesto que tenga estas deseadas propiedades.

Ahora se ha hallado inesperada y sorprendentemente que una nueva forma cristalina de un derivado bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula anterior que satisface las condiciones de calidad y estabilidad para incorporarlo en jabones, detergentes, etc., puede obtenerse sometiendo el producto de condensación final neutralizando de cloruro cianídrico, ácido diaminoestilbenedisulfónico y anilina obtenido de acuerdo con el procedimiento standard antes mencionado (designado en lo que sigue como "producto de condensación") a temperaturas relativamente elevadas, esto es, a temperaturas que fluctúan entre unos 100°C a 200°C y presiones correspondientes, esto es, presiones que fluctúan entre unas 5 a 225 libras psi en presencia de materiales básicos.

Los materiales alcalinos que pueden emplearse en la práctica de este procedimiento, el cual es por

289318



tanto un procedimiento base-catalizado, son los hidróxidos, los carbonatos, los bicarbonatos, los fosfatos, los boratos y los acetatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Por ejemplo, los hidróxidos, los

5. carbonatos, los bicarbonatos, los fosfatos, los boratos y los acetatos de sodio, de potasio y de calcio son especies operables de tales materiales alcalinos, pero se prefieren el hidróxido sódico, el carbonato sódico y el acetato sódico. También se tiene la intención de que
10. al alcance de este invento abarque el uso de amonio así como también bases orgánicas, tales como las aminas primarias, secundarias y terciarias, aromáticas, alicíclicas y heterocíclicas, como por ejemplo, la etilendiamina, la di-n-propilamina, la tri-n-propilamina, la anilina, la morfolina y la piridina, así como productos de susti-
15. tución de estas aminas como los ácidos amino, la lutidina y similares.

Los materiales alcalinos antes indicados se utilizan en una papilla acuosa diluida, siendo la pro-

20. porción de agua a producto de condensación preferiblemente de 3 a 10 partes de agua por 1 parte de producto de condensación.

- Se ha encontrado también que otras ciertas
25. sustancias que poseen una función solubilizante frente al producto de condensación así como también una función catalítica para el presente procedimiento, pueden ser empleadas como aditivos a la papilla alcalina acuosa. Dichas sustancias son los polialcoholes y los éteres hidróxidos. Ejemplos de los mismos son: el glicerol,
30. el etilenglicol, los éteres monoalquílicos de etilen-

289318



glicol (cellosolves alquílicos) y los éteres monoalquílicos de dietilenglicol (carbitoles alquílicos), etc., prefiriéndose los cellosolves y carbitoles y en especial el cellosolve metílico y carbitol metílico. También son útiles como aditivos las aminas, tales como las aminas primarias, secundarias y terciarias, aromáticas, alicíclicas y heterocíclicas, por ejemplo, la etilendiamina, la dietilamina, la tri-n-propilamina, la anilina, la morfolina, la piridina; así como también los productos de sustitución de estas aminas como los ácidos amino, la lutidina, etc. Estas sustancias se adicionan en cantidades de 1 a 5% basadas sobre el contenido de agua de la pepilla alcalina.

5. Cuando tales aditivos están presentes, el procedimiento puede realizarse a temperaturas que son inferiores a las empleadas cuando no se usan tales aditivos y a una temperatura tan baja como, pero no inferior, a unos 100°C. De preferencia se usan tales aditivos cuando se eligen de las sustancias alcalinas antes mencionadas las más débiles, según se explicará más adelante.

10. Las presiones, que dependen del tipo y la cantidad de sustancia alcalina y aditivo, pueden, a temperaturas dadas, variar, según podrá ser apreciado fácilmente por los entendidos en el arte. Por ejemplo, cuando se emplea amonio la presión será, por ejemplo, de unas 118 libras psi a una temperatura de unos 158°C a 160°C.

15. La exposición del producto de condensación a las presiones y temperaturas elevadas antes indicadas puede realizarse en un autoclave o dispositivo similar

20. 25. 30.

289318



desde aproximadamente 1 minuto a unas 15 horas. Aunque no hay nada crítico con respecto al período de tiempo empleado para el tratamiento de presión y temperatura elevada del producto de condensación, existe una cierta correlación entre el tiempo y la temperatura en el

5. hecho de que a una temperatura más elevada se requiere menos tiempo y viceversa. Sin embargo, se ha encontrado que si el producto de condensación se somete a una temperatura más elevada por un período de tiempo más corto,

10. se incrementa el rendimiento.

También se obtienen rendimientos más elevados utilizando de las sustancias alcalinas antes mencionadas aquellas que son relativamente débiles, esto es, las que poseen un pH inferior. Se han hallado como especialmente efectivos, particularmente, los bicarbonatos o los acetatos de metales alcalinos, y su utilización es, por consiguiente, un elemento del modo preferido propuesto para la práctica del presente procedimiento. No obstante, cuando se emplean estos materiales alcalinos más débiles

15. se requiere un tiempo de reacción más largo.

20.

El procedimiento antes descrito, en el que Y es sodio, se realiza de preferencia a temperaturas que fluctúan entre unos 115° y 185°C, y aún más preferentemente entre unos 145° y 165° y presiones correspondientemente más elevadas para conversión óptima a la forma cristalina deseada. Si se emplean temperaturas por debajo de los 145°C, y particularmente inferiores a

25. 115°C, es aconsejable, para asegurar un alto grado de formación de la nueva fase cristalina, usar como material

30. de partida un producto de condensación de la mayor



289318

- pureza, esto es, uno del cual las sales inorgánicas, que pueden impedir la formación de la forma cristalina deseada, son eliminadas tanto como sea posible. Como es obvio a un entendido en el arte, la calidad del producto deseado también será favorablemente afectada si el material de partida prepurificado se emplea incluso a temperaturas superiores a los 145°C. Cuando se emplean temperaturas superiores a los 145°C, se obtiene un producto que consta de cristales mayores, muy brillantes. Una vez filtrado, la torta del filtro no se vuelve tixotrópica, mientras que la torta de filtrado de un producto obtenido a temperaturas inferiores, por ejemplo inferiores a 145°C, es muy tixotrópica, debido a los cristales más pequeños.
5. Aunque la formación de la forma cristalina estable deseada no se ha concebido totalmente, existe evidencia, obtenida a través del examen microscópico, infrarrojo y rayos X, que indica se ha producido en la estructura cristalina un cambio sorprendente en virtud del tratamiento antes descrito. Por el contrario, el material producido de acuerdo con el procedimiento estándar sin el tratamiento adicional de presión y calor descrito y reivindicado en la presente, puede caracterizarse como la "forma alfa" que es un producto amarillo amorfo o aparece en la forma de agujas finas y cortas de color blanco o amarillento en agregados o racimos, constituyendo el deseado nuevo material cristalino, la "forma beta", en agujas o puntas de lanza, característicamente planas y anchas de hasta 0,5 mm de largo y hasta 30-50 micras de ancho, en donde $Y = Na$.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

289318



5. La estabilidad bajo vacío secante a 135°C es otro criterio indicador de la existencia de la forma beta. Mientras la forma alfa cristalina del compuesto bis-triazinilamino de estilbena, en el que Y es sodio, se convierte en un polvo higroscópico y amorfo, amarillo, como consecuencia de tal procedimiento secante, su forma beta no sufre ningún cambio en el color, en la higroscopicidad ni en la estructura cristalina.

10. El examen espectroscópico de tal compuesto (Y es Na) demuestra además que existe una diferencia pronunciada entre el espectro de la forma beta y el de la forma alfa. Por ejemplo, expresado en diferencias de micras, pueden verse entre 8,0 y 8,5. No obstante, las mayores diferencias pueden hallarse en el área entre 15. 10 y 15. Las tres bandas fuertes de la forma alfa son considerablemente más débiles en 12,42, 13,35 y 14,55 y están ligeramente cambiadas en el espectro de la forma beta.

20. Más específicamente, la fase cristalina beta del presente compuesto bis-triazinilamino de estilbena, en el que Y es Na, cuando se suspende en la forma de un "Nujol" pulverizado, con el espectro registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 21 equipado con un prisma de cloruro sódico, exhibe, cuando se 25. compara con la forma alfa, una absorción particularmente característica en la región infrarroja del espectro a las siguientes longitudes de onda expresadas en micras: 2,76, 3,02, 6,46, 7,70, 8,08, 8,17, 8,35, 9,17, 9,28, 10,46, 11,75, 12,67, 14,25 y 14,40.

30. Además, estudios a los rayos X indican que



289318

la forma beta del compuesto como sal sódica es una estructura o retículo de cristal estrechamente condensado mientras que la forma alfa es mucho menos definida.

El diseño de difracción a los rayos X de

5. la fase cristalina beta del compuesto bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula anterior como sal sódica fue obtenida por la técnica de polvo bien conocida usando un "Nonius" Guiner-de Wolff Quadruple Focussing Camera (Acta cristalográfica 1, 1948, páginas 207-211). La
10. muestra, preparada con Bedacryl 122X (ICI), se agitó durante las tres horas de exposición a la radiación alfa CuX, 40 kv, 20 mA, en vacío. El instrumento efectivamente registra la intensidad del rayo difractado como ennegrecimiento sobre la película fotográfica con respecto al ángulo de difracción. El ángulo de difrac-
15. ción fue medido sobre esta fotografía y se trazó sobre el eje horizontal con respecto a la intensidad estimada visualmente sobre el eje vertical. Entonces los ángulos de difracción se convirtieron en espaciados interplanarios en unidades Angström para las líneas más fuertes.
20. La fase beta se caracteriza por un diagrama muy rico en líneas, con cuatro líneas intensas con espaciados interplanarios de 13,1 Å., 4,79 Å., 4,45 Å. y 3,81 Å., y ocho líneas de intensidad media con espaciados interplanarios de 8,66 Å., 7,59 Å., 5,69 Å.,
25. 4,04 Å., 3,37 Å., 3,26 Å., 3,01 Å. y 2,05 Å. Mientras que las líneas con espaciados interplanarios de 5,69 Å., 4,79 Å., 4,45 Å., 4,04 Å., 3,81 Å., 3,37 Å., 3,26 Å. y 3,01 Å., son comunes a la nueva fase beta y a la fase alfa aunque con intensidades diferentes, las líneas con espacia-
30. dos interplanos de 13,1 Å., 8,66 Å., 7,59 Å. y 2,05 Å.,

289318



son características para la nueva fase beta.

La invención puede ser ilustrada en mayor detalle por los ejemplos siguientes; sin embargo, no queda limitada por ellos. En dichos ejemplos, las partes se dan como partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

A un recipiente de presión de acero inoxidable de 1000 galones se cargó un total de 5700 partes de agua y 116 partes de hidróxido sódico al 50%. Se adicionaron, con agitación, 1646 partes del producto de condensación al 100% (producto de condensación neutralizado de cloruro cianúrico, ácido diaminoestilbendisulfónico y anilina). Durante la adición se mantuvo la temperatura entre 75 y 80°. A la papilla se adicionaron 350 partes de bicarbonato sódico y 210 partes de metilcarbitol (monometiléter de dietilenglicol). Se cerró el paso y la papilla se calentó a 155° y la temperatura se mantuvo durante dos horas, sintetizándose a una presión de unas 70-75 libras psi. Luego, el producto deseado se filtró a través de una caja-filtro y fue lavado con agua caliente hasta que las aguas madre se decoloraron y luego se secó en aire secante a 80°-85° durante 8 a 10 horas. Rendimiento: 95 al 98% basado sobre el producto de condensación, 100%.

EJEMPLO 2.

En forma similar, se calentó en un autoclave durante 10 minutos a temperaturas de 180-185° y a una



289318

presión de unas 150-160 libras psi, 1 parte del producto de condensación con 10 partes de agua más 6 partes de bicarbonato sódico. Rendimiento: 95%.

EJEMPLO 3.

5. De manera similar, se calentaron en un autoclave durante 2 horas y a una temperatura de 160° y a una presión de unas 100 libras psi, 6 partes del producto de condensación con 33 partes de agua y 1 parte de di-n-propilamina. Rendimiento: 95%.

10. EJEMPLO 4.

15. De manera similar, se calentaron en un autoclave durante 5 horas, a una temperatura de 110-115° y a una presión de 15-17 libras psi, 1 parte del producto de condensación en 10 partes de agua y 1,6 partes de hidróxido sódico al 100%. Rendimiento: 90-95%.

En la siguiente tabla, correspondiente a ulteriores experimentos operativos, ilustrará un número de posibles modificaciones.

20.

T A B L A I

<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Base</u>
1,5 horas	158-162°	1N NaOH
25. 1 horas	155-160°	"
1,5 horas	158-160°	0,2N NaOH
12 horas	"	1N NaOH
30. 4,5 horas	140-145 end 160°	1N NaOH

289318



	9 horas	105-115 end 134 ²	1N NaOH
	1,5 horas	158-160 ²	10% Na ₂ CO ₃
	1,5 horas	180-185 ²	10% Na ₂ CO ₃
5.	18 min.	180 ²	10% Na ₂ CO ₃
	10 horas	165 ²	10% Na ₂ CO ₃
	1 min.	180 ²	10% Na ₂ CO ₃
	5 min.	180 ²	8,5% NaHCO ₃
10.	5 min.	180 ²	10% NaHCO ₃
	5 horas	160 ²	8,5% NaHCO ₃
	3 horas	160 ²	8,5% NaHCO ₃
	5 min.	180 ²	CH ₃ COONa 1N
15.	2 horas	160 ²	7,5% NaHCO ₃ + 1% piridina
	2 horas	160 ²	7,5% NaHCO ₃ + 2% metilcarbinol
	2 horas	160 ²	6% NaHCO ₃ + 2% etilenodiamina
	2 horas	160 ²	6% Borax + 2% piridina
	2 horas	160 ²	6% Na ₃ PO ₄ + 2% piridina
20.	2 horas	160 ²	6% NaHCO ₃ + 2% morfolina
	2 horas	160 ²	5% NH ₃
	2 horas	160 ²	6% piridina
	2 horas	160 ²	3% tri-n-propil- amina
	2 horas	160 ²	3% anilina



289318

Relación producto de condensación: agua = 1;(3-10).

% base o aditivo basado sobre la cantidad de agua de la papilla.

EJEMPLO 5.

5. 45 partes de un producto de condensación, como sal cálcica (forma alfa), se remezcló pastosamente en 800 partes de solución saturada de hidróxido cálcico y se adicionaron 75 partes de metilcarbitol. La mezcla fue colocada en un autoclave y se calentó a 180°C durante 10. 30 minutos. Luego se refrigeró el autoclave a temperatura ambiente. La mezcla reaccional fue filtrada, lavada con agua caliente hasta neutralidad y el producto fue secado en estufa de vacío durante 9 horas a 75°. Se obtuvieron 15. 42 partes del producto coloreado ligeramente de matiz canela. Contenido de agua, 6,77%; contenido de calcio, 4,29%. Existía la forma beta del derivado bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula anterior como sal cálcica, según fue confirmado por estudios a los rayos X.

EJEMPLO 6.

20. 114 partes del producto de condensación en forma ácida (50% de agua) fueron cargados a un autoclave conteniendo 500 partes de agua y 250 partes de solución acuosa concentrada de amoníaco. La papilla fue tratada en el autoclave 25. durante 2½ horas a una temperatura de 120°. Luego se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se filtró el producto de reacción. A continuación fue lavado con agua fría hasta neutralidad y fue secado en el horno de vacío a 50° durante 10 horas. Se obtuvieron 49 partes del producto, de color blanco. Existía



289318

como sal amónica la forma beta del derivado bis-triazinil-amino de estilbena de la fórmula anterior, según fue confirmado por estudios en rayos X.

5. Si el producto de condensación en forma ácida es hervido al refluje con amoníaco, por ejemplo, sin tratamiento a presión, el producto está en la forma alfa.

EJEMPLO 7.

10. Se cargaron en un autoclave 30 partes del producto de condensación seco, acidificado, y 180 partes de agua más 14 partes de octilamina terciaria (1,1,3,3-tetratetil-butilamina). El 61% en exceso de amina se halla presente como solución acuosa al 3%. Se calentó el autoclave durante 2 horas a 160°, formándose una presión de 108 libras psi. Se enfrió la autoclave a 25°.

15. Se filtró la papilla de color blanco y fue lavada con agua fría. La torta húmeda se secó en el horno de vacío a 85° durante 10 horas. Se obtuvieron 38 partes de un producto seco de color blanco.

20.

EJEMPLO 8.

25. Se cargaron en un autoclave 30 partes de un producto de condensación seco, acidificado, y se añadieron 180 partes de agua y 14 gramos de di-n-propilamina. El autoclave fue calentado a 160° durante 2 horas. Se formó una presión de 110 libras psi. Se enfrió el autoclave a 25° y la papilla de color blanco se filtró y se lavó con agua. La torta húmeda fue secada durante 10 horas en el horno de vacío a 85°. Se obtuvieron

30. 35 partes de un producto seco, de color blanco.



289318

EJEMPLO 9.

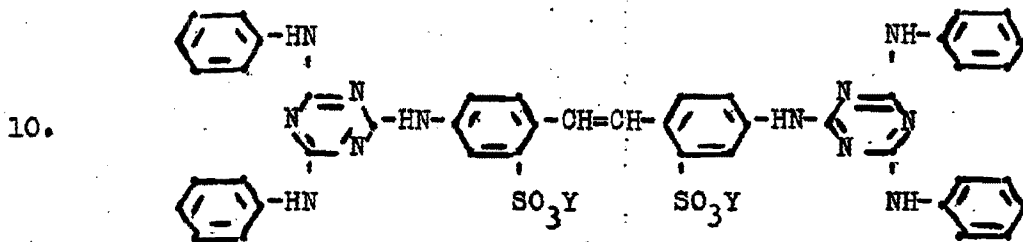
- Se cargaron en el autoclave 30 partes del producto de condensación seco, acidificado, y 180 partes de agua más 14 partes de tri-n-propilamina. Se calentó el autoclave a 160° durante 2 horas. Se formó una presión de 105 libras psi. Se enfrió el autoclave a 25° y la papilla de color amarillo pálido fue filtrada y lavada con agua. La torta húmeda fue secada en el horno de vacío durante 10 horas a 85°. Se obtuvieron 36,5 partes de un producto seco, de color blanco sucio.
- 5.
- 10.



NOTA 289318

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense nº 205 092 del 25 de Junio de 1962.

5. 1. El procedimiento para la elevación de gradiente de un derivado bis-triazinilamino de estilbeno, de la fórmula



15. donde Y es un cation,

20. caracterizado por someter el mencionado derivado, en un recipiente cerrado, a una temperatura que fluctua entre unos 100° y 200°C y a una presión correspondientemente elevada en presencia de un material alcalino.

2. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que la presión fluctua entre unas 5 a 225 libras psi.

289318



3. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que el material alcalino se elige del grupo que consta de los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, boratos y acetatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

5.

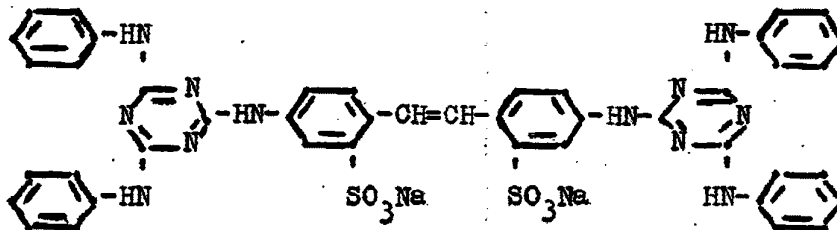
4. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que la temperatura fluctua entre unos 115° a 185°C y la presión fluctua entre unos 15 a 160 libras psi.

10.

5. El procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que se emplean como sustancias de adición los polialcoholes, los hidroxietéres o las aminas.

6. El procedimiento para la elevación de gradiente de un derivado bis-triazinilamino de estilbena de la fórmula:

15.



20.

25.

caracterizado por someter el mencionado derivado a una temperatura de unos 150°C y a una presión de unos 70 libras psi, en presencia de un medio que comprende hidróxido sódico, bicarbonato sódico y éter monometílico del dietilenglicol.

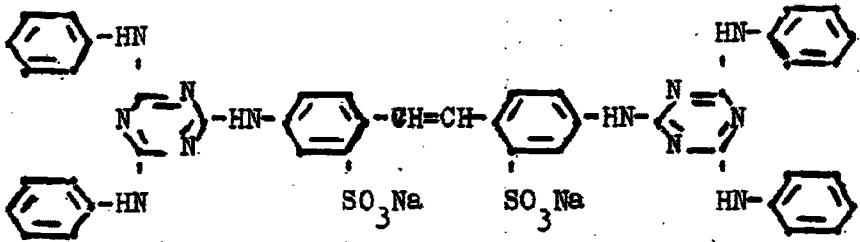
30.

289318



7. El procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 6, en la que un derivado bis-triazinilamino de estilbena, en fase beta cristalina, de la fórmula:

5.



10.

muestra en su fase cristalina un diseño de difracción en rayos X que exhibe cuatro líneas fuertes correspondientes a espaciados interplanos de 13,1 A., 4,79 A., 4,45 A. y 3,81 A., y ocho líneas relativamente más débiles que corresponden a espaciados interplanos de 8,66 A., 7,59 A., 5,69 A., 4,04 A., 3,37 A., 3,26 A., 3,01 A. y 2,05 A.

15.

8. El procedimiento para la elevación de gradiente de un derivado bis-triazinilamino de estilbena.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 19 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 24 de Junio de 1963

25.

p.a.

JAIWE ISEPN MIRALLES

R.P.