

NO FEB. 1965

P.- 28.491

15.76-843
O.W.A. 20



309188

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E . S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HICKSON & WELCH LIMITED, entidad británica,
establecida en Ings Lane, Castleford, Yorkshire, Inglaterra,
por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS QUIMICOS PARA
BLANQUEO OPTICO"

La presente invención se refiere a nuevos compuestos químicos que se usan como agentes de blanqueo óptico.

5 Los agentes de blanqueo ópticos han encontrado en los últimos años un uso extenso en el tratamiento de materiales textiles, tanto en su preparación como durante su lavado, y están destinados a contrarrestar el color amarillo o blancuzco que se desarrolla en los materiales textiles blancos, particularmente en los materiales texti
10 les celulósicos. Tales agentes de blanqueo óptico tienden

3 0 9 1 8 8



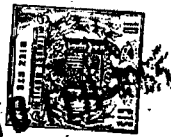
también a mejorar los materiales textiles coloreados, puesto que comunican a los mismos una brillantez general. También se usan mucho para comunicar blancura a otros materiales, particularmente papel.

5 En general, los agentes de blanqueo óptico deben producir una blancura aceptable. Así, algunos blanqueadores ópticos que se han propuesto anteriormente han tendido a producir una "blancura" matizada con, por ejemplo, un tinte rojizo o verdoso, que puede ser inaceptable para muchos consumidores. En la mayoría de los países se da preferencia a los agentes de blanqueo óptico que tienen fluorescencia de azul a azul-violeta.

10 En el caso de los materiales textiles, la práctica corriente consiste en aplicar a los materiales textiles, durante el acabado de los mismos, ciertos precondensados de resinas termoendurecibles. Una desventaja bien conocida de algunos agentes de blanqueo óptico que son derivados del triazinil-estilbeno consiste en que su poder de abrillantamiento resulta dañado de forma importante cuando los materiales que se han de abrillantar (y particularmente los materiales celulósicos) se tratan adicionalmente con tales precondensados de resinas termoendurecibles.

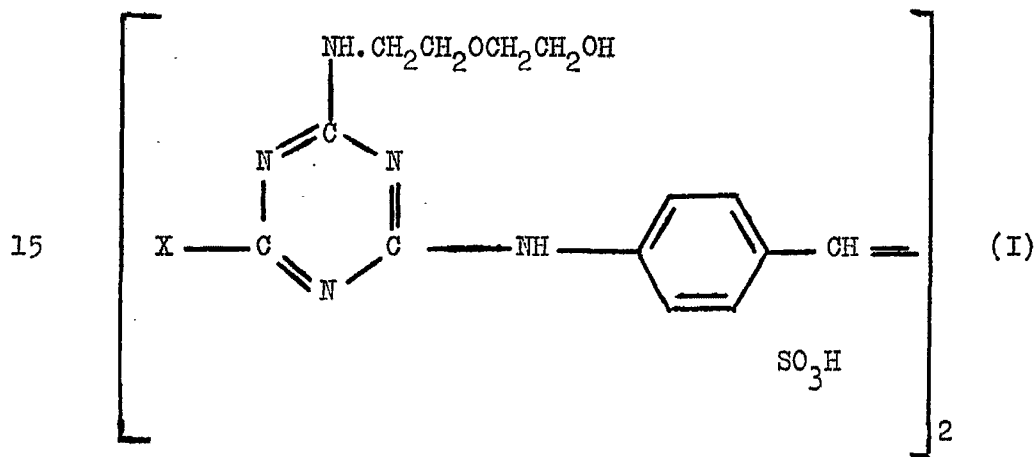
15 En la fabricación de papel, es conveniente que los agentes de blanqueo óptico usados para mejorar la blancura del papel sean insensibles a las sales que producen la dureza del agua, a los agentes de encolado de resina y al alumbre. Muchos de los agentes de blanqueo óptico conocidos no presentan tal insensibilidad.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar

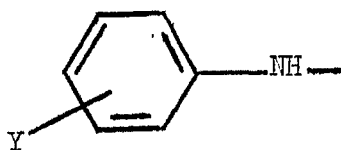


nar agentes de blanqueo óptico que producen una blancura
aceptable (siendo fluorescentes en el intervalo de azul a
azul-violeta), los cuales no son dañados prácticamente
por los precondensados de resinas termoendurecibles usa-
5 dos en el acabado textil, y que son sustancialmente insen-
sibles a las sales que producen la dureza del agua, a los
agentes de encolado de resina y al alumbre, y que, por
tanto, son útiles en la fabricación de papel.

Por tanto, según la presente invención, se pro-
10 porcionan compuestos de fórmula general:



20 donde X representa un grupo de fórmula:



25 (donde Y es un grupo ácido sulfónico, ácido carboxílico
o sulfonamido), o un grupo semejante que, además, esté
sustituído en el anillo bencénico por al menos un átomo
de cloro o grupo alcoholo inferior o alcoxi inferior; y
las sales de tales compuestos.

30 La solubilidad en agua es una propiedad impor-

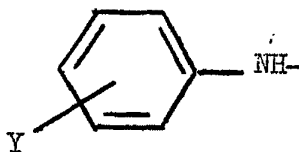
3 0 9 1 8 8



5 tante de un agente de blanqueo óptico y, por esta razón,
se prefieren las sales que tienen una solubilidad en
agua particularmente buena, tales como, por ejemplo, las
sales de metales alcalinos (por ejemplo sodio y potasio),
amonio, alcohilamonio, hidroxialcohilamonio y amina (por
ejemplo alcohilaminas, alcanolaminas y aminas heterocícl
cas inferiores, tal como morfolina). Cuando los compues
tos están en forma de sus sales de alcohilamonio o hidro
10 rialcohilamonio, los sustituyentes alcoholo o hidroxialco
hilo de los radicales amonio son, preferiblemente, grupos
alcoholo o hidroxialcoholo inferiores que contienen, por
ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono, tales como grupos me
tilo, etilo, hidroximetilo o hidroxietilo. Cuando los com
puestos están en forma de sus sales de amina, se prefie
15 ren las sales de alcohilamina inferior (en las que, por
ejemplo, el grupo alcoholo inferior contiene de 1 a 4 áto
mos de carbono, por ejemplo metilamina y etilamina); sa
les de alcanolamina inferior (en las que, por ejemplo, la
alcanolamina contiene de 1 a 4 átomos de carbono, por
20 ejemplo metanolamina y etanolamina); y sales de amina he
terocíclica (por ejemplo, amina heterocíclica con anillo
de 5 ó 6 miembros).

En aquellos compuestos según la presente inven
ción en los que X representa un grupo de fórmula:

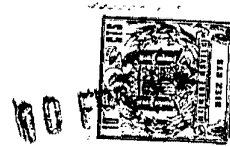
25



30

que está además sustituido con al menos un grupo alcoholo
o alcoxi inferiores, estos últimos contienen preferiblemen

3 0 9 1 8 8



te de 1 a 4 átomos de carbono, y pueden ser ventajosamente grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi.

5 En general, los compuestos según la presente in
vención tienen buena afinidad para los aditivos usados en
la producción de papeles finos, particularmente cargas de
silicato tales como arcilla de china, caolín o talco, pa-
ra las cargas de sulfato cálcico tales como "blanco satén",
para el carbonato cálcico y para el "Blancofix" (sulfato
de bario), así como para los agentes aglutinantes tales
10 como almidones degradados, carboximetil celulosas y cier-
tas dispersiones de resina sintética usadas en las compo-
siciones para revestimiento de papel. Para su uso en la
fabricación de papel, los compuestos pueden estar, si se
desea, en forma de solución acuosa que tenga un pH de 3 a
15 4. Un cierto número de compuestos según la presente inven
ción muestran también afinidad para las fibras de polipé-
tidos y poliamidas.

Los compuestos según la presente invención se
pueden preparar de cualquier manera conveniente. Según
20 una característica de la presente invención, se proporcio-
na un procedimiento para la preparación de los compuestos
según la presente invención, el cual comprende las etapas
de: (a) reemplazar un átomo de cloro del cloruro cianúri-
co, por reacción con beta-(beta-hidroxietoxi)-etilamina,
25 de fórmula $\text{HO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$; (b) reemplazar
otro átomo de cloro de cada una de dos moléculas del clo-
ruro cianúrico, por reacción con ácido 4,4'-diaminoestil-
beno-2,2'-disulfónico; y (c) reemplazar el tercer átomo
de cloro del cloruro cianúrico, por reacción con un com-
30 puesto de fórmula XH (donde X es como se ha definido an-

3 0 9 1 8 8



teriormente); efectuándose las etapas (a), (b), y (c) en cualquier orden que se desee y, si se desea, convirtiendo después el compuesto así formado en una sal del mismo.

5 Las condiciones de reacción preferidas para las etapas (a), (b) y (c) varían según el orden en que se efectúen las etapas, y según los reaccionantes utilizados. En general, la etapa (b) se realiza preferiblemente en primer lugar, y la etapa (a) o la etapa (b), sea cual sea la que se efectúe inmediatamente después de la etapa
10 (b), se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C, mientras que la etapa restante se efectúa después, preferiblemente, a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C. Las etapas (a), (b) y/o (c) se efectúan convenientemente en presencia de un agente neutra
15 lizador de ácidos, tal como, por ejemplo, un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino.

Los compuestos de la presente invención se pueden incorporar ventajosamente en composiciones adecuadas para su uso en el tratamiento de materiales textiles durante la producción de los mismos, o en la fabricación de
20 papel. Por tanto, según la presente invención, se proporciona además una composición para el tratamiento de materiales textiles (ya sea durante o después de la manufactura), o para la fabricación de papel, la cual comprende
25 por lo menos uno de los compuestos según la presente invención, junto con un vehículo sólido o líquido. En tales composiciones para el tratamiento de materiales textiles después de su manufactura, el vehículo puede comprender, por ejemplo, un detergente. La presente invención in
30 cluye también materiales textiles celulósicos y otros,

3 0 9 1 8 8



particularmente materiales textiles de algodón y lino, y papel, cuando se tratan con las composiciones anteriores.

Para comprender mejor la presente invención, se exponen los siguientes ejemplos, solamente a título de ilustración.

5

Ejemplo 1

Se disuelven 19 partes de cloruro cianúrico en 150 partes de acetona, y se enfría la solución hasta 0 -5 °C. Después se añade a esta solución, con buena agitación, una solución bien enfriada de 20,7 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en 250 partes de agua. La mezcla de reacción se neutraliza de cuando en cuando con una solución de carbonato sódico (añadiéndose un total de 5,3 partes de carbonato sódico). Al cabo de aproximadamente media hora, cuando ya no queda más diamino-estilbeno sin reaccionar, se añaden seguidamente a la mezcla de reacción 18,2 partes de ácido sulfanílico disuelto en agua, en forma de su sal sódica (125 partes, solución aproximadamente al 3,2%), y se eleva lentamente la temperatura hasta 25 a 30°C. A medida que transcurre la reacción, se controla el pH de la mezcla de reacción a 6 - 7, por adición de solución de carbonato sódico. Al cabo de aproximadamente entre 45 min. y 1 hora, cuando ya no queda más ácido sulfanílico en la mezcla de reacción, se añaden a la mezcla de reacción 11,5 partes de beta-(beta-hidroxietoxi)-etilamina y 9,3 partes de bicarbonato sódico, y se eleva lentamente la temperatura hasta 90 a 95°C. Mientras se calienta, se separa la acetona por destilación, a través de un condensador. Se filtra la so-

10

15

20

25

30

3 0 9 1 8 8



lución resultante, se ajusta en un pH igual a 2, con ácido
clorhídrico, y el producto, sal disódica del ácido
4,4'-bis-[2"-beta-(beta-hidroxietoxi)-etilamino-4"-(p-sul-
fofenilamino)-1",3",5"-triazin-6"-ilamino]-7-estilbeno-2,2'-
5 disulfónico, se precipita mediante sales, por adición de
120 partes de cloruro sódico. El sólido se filtra, se la-
va con solución de sal al 20%, y se seca. El producto da
soluciones acuosas que tienen una fuerte fluorescencia
azul, y que tienen una fuerte banda de absorción, con un
10 máximo en 350 m μ aproximadamente.

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1, usando 21,8 partes de
ácido 3-cloroanilino-4-sulfónico, en lugar del ácido sul-
fanílico. Se obtiene un producto que es muy similar en
15 propiedades al producto del Ejemplo 1. El producto es la
sal disódica del ácido 4,4'-bis-[2"-beta-(beta-hidroxie-
toxi)-etilamino-4"-(3"-cloro-4"-sulfoanilino)-1",3",
5"-triazin-6"-ilamino]-7-estilbeno-2,2'-disulfónico.

20

Ejemplo 3

Se condensa cloruro cianúrico (58,1 g) en aceto-
na (540 ml) con 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfonato só-
dico (62,1 g) en agua (750 ml) a 0°C, y la mezcla así ob-
25 tenida se neutraliza con sosa cáustica (12 g) en agua
(120 ml). Después se añade sulfanilamida (56,8 g), y se
calienta la mezcla hasta 55°C, al tiempo que se mantiene
neutra mediante adición de sosa cáustica (12 g) en agua
(120 ml). Se añaden bicarbonato sódico (27,8 g) y digli-
30 colamina (34,6 g), y la mezcla se mantiene a 95°C duran-

309182



te 5 horas, después del cual período se añade ácido clor-
hídrico concentrado (35 ml). El ácido 4,4'-bis- \square 2''-(p-sul-
fonamidofenilamino)-4''-beta-(beta-hidroxi-etoxi)-etilamino
-1'',3'',5''-triazin-6''-ilamino \square -estilbeno-2,2'-disulfónico
5 se recupera por filtración.

Ejemplo 4

Se condensa cloruro cianúrico (19,4 g) en ace-
tona (180 ml) con 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfonato
10 sódico (20,7 g) en agua (250 ml) a 0°C, y la mezcla así
obtenida se neutraliza con sosa cáustica (4 g) en agua
(40 ml). Después se añade p-aminobenzoato sódico (16,7 g)
en agua (100 ml), y se calienta seguidamente la mezcla a
30°C al tiempo que se mantiene neutra por adición de sosa
15 cáustica (4 g) en agua (40 ml). Se añaden bicarbonato só-
dico (9,3 g) y diglicolamina (11,6 g), y se mantiene la
mezcla a 95°C durante 5 horas, después del cual período
se añade cloruro sódico (75 g), se enfría la mezcla, y se
recupera por filtración el 4,4'-bis- \square 2''-(p-carboxifenila-
20 mino)-4''-beta-(beta-hidroxi-etoxi)-etilamino-1'',3'',5''-tria-
zin-6''-ilamino \square -estilbeno-2,2'-disulfonato.

Ejemplo 5

50 partes del sólido seco obtenido en el Ejem-
25 plo 1 se disuelven en una mezcla de 90 partes de agua, 50
partes de dietilén glicol y 25 partes de monoetanolamina,
dando una solución estable que contiene la sal de di(mo-
noetanolamina) disódico del ácido 4,4'-bis- \square 2''-beta-(be-
ta-hidroxi-etoxi)-etilamino-4''-(p-sulfofenilamino)-1'',3'',
30 5''-triazin-6''-ilamino \square -estilbeno-2,2'-disulfónico.

309188



Ejemplo 6

Una suspensión acuosa, que contenía 0,5 partes de celulosa (pasta blanqueada), 15 partes de pigmento blanco de silicato de aluminio ("caolín") y 0,05 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-bis- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi-
5 droxi- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi-
droxi- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi-
toxi)-etilamino-4"-(p-sulfofenilamino)-1",3",5"-triazin-6"-ilamino-
7-estilbeno-2,2'-disulfónico se elabora de la forma usual, con 2 partes de agente de encolado de resina y 4 partes de sulfato de aluminio, para formar una
10 hoja de papel. Se obtiene un papel, con carga, de aspecto muy blanco y brillante.

Ejemplo 7

Una trama o velo de algodón blanqueado sin teñir se impregna con una solución que contenía 848 partes
15 de agua, 150 partes de dimetilol urea, 2 partes de sulfato amónico y 1 parte de la sal disódica del ácido 4,4'-bis- \sphericalangle 2"-beta-(beta-hidroxi-
toxi)-etilamino-4"-(p-sulfofenilamino)-1",3",5"-triazin-6"-ilamino-
7-estilbeno-2,2'-disulfónico. EL algodón impregnado se estruja al 100%, se
20 seca, y se condensa a 120°C. El algodón es blanco y muy brillante.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Febrero de 1.964, bajo
25 el número 6125/64 prov., se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

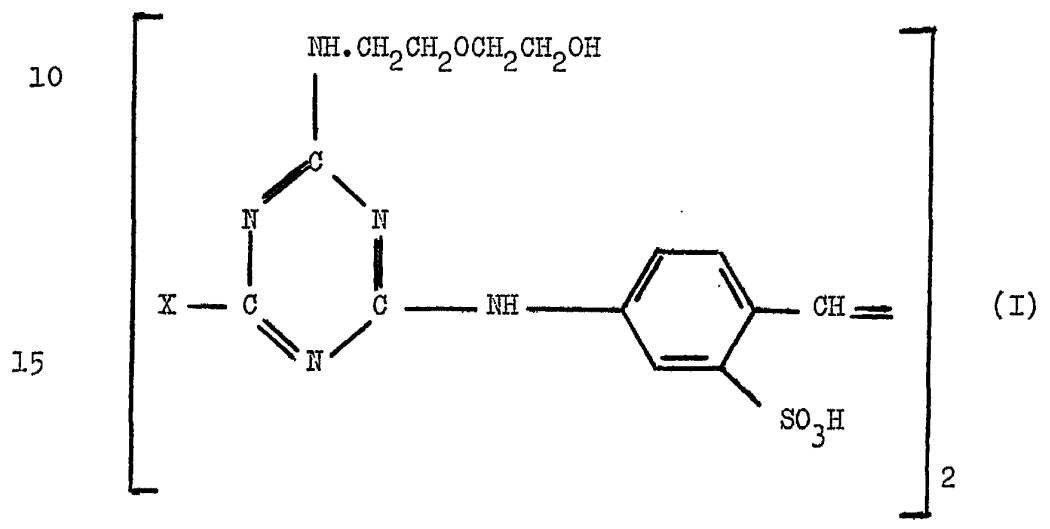
3 0 9 1 8 8



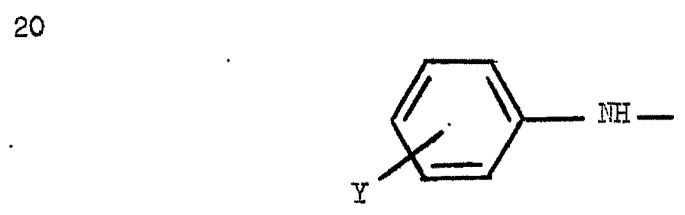
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para preparar compuestos químicos para blanqueo óptico de fórmula general:



donde X representa un grupo de fórmula:



(donde Y es un grupo ácido sulfónico, ácido carboxílico o sulfonamido), o un grupo semejante que esté sustituido, además, en el anillo bencénico por al menos un átomo de cloro o grupo alcoholo inferior o alcoxi inferior que comprende las etapas de: (a) reemplazar un átomo de cloro del cloruro cianúrico por reacción con beta-(beta-hidroxietoxi)-etilamina, de fórmula HO - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₂ - NH₂;

25

30



309188

(b) reemplazar otro átomo de cloro de cada una de dos moléculas del cloruro cianúrico, por reacción con ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico; y (c) reemplazar el tercer átomo de cloro del cloruro cianúrico por reacción con un compuesto de fórmula XH (donde X es tal como se ha definido en el punto 1); efectuándose las etapas (a), (b) y (c) en cualquier orden que se desee, y después, si se desea, convertir el compuesto de fórmula (I) así formado en una sal del mismo.

2.- Procedimiento según el punto 1, en el que la etapa (b) es la primera etapa que se efectúa.

3.- Procedimiento según el punto 2, en el que la etapa (a) o la etapa (c), sea cual sea la que se efectúa inmediatamente a continuación de la etapa (b), se efectúa a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C.

4.- Procedimiento según el punto 2 o punto 3, en el que la etapa (a) o la etapa (c), sea cual sea la que se efectúa la última, se efectúa a una temperatura comprendida entre 70°C y 100°C.

5.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que la etapa (a), la etapa (b) y/o la etapa (c) se efectúan en presencia de un agente neutralizador de ácidos.

6.- Procedimiento según el punto 5, en el que el agente neutralizador de ácidos comprende un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino.

7.- Procedimiento para preparar compuestos químicos para blanqueo óptico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

309188

29



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

Madrid,

P. A. 29 MAY. 1965

Alcaldía de San Sebastián
P. A. 29