

336835



MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Correspondiente a la solicitud de registro de Patente de In-  
vención que, por veinte años, se solicita para España y sus  
Colonias, a favor de la razón social SOCIETE DE PRODUITS CHI-  
MIQUES ET DE SYNTHESE, de nacionalidad francesa, residente -  
en 29, Rue Emile Zola, 95 BEZONS (Francia), con prioridad de  
la Patente francesa Nº PV 54.925, de fecha 25 de Marzo de --  
1.966.-----

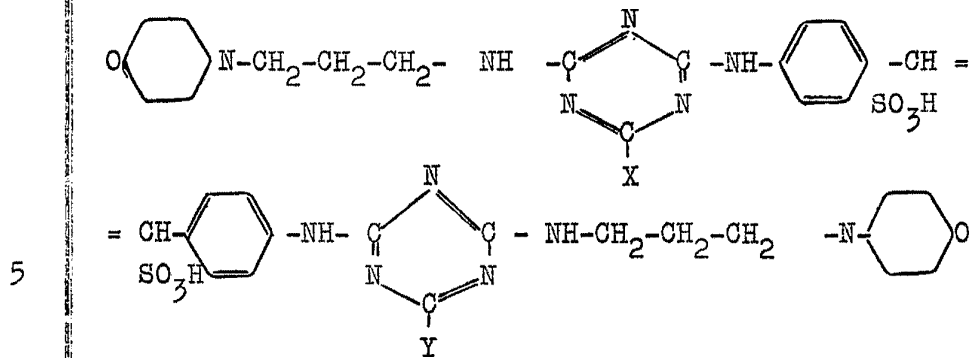
p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS ESTIL-  
BENICOS, UTILIZABLES COMO AZULANTES OPTICOS DE FIBRAS NATURA-  
LES Y SINTETICAS DESTINADAS PARA LA INDUSTRIA TEXTIL Y PAPE-  
LERA".

-----



La presente invención concierne una nueva clase de derivados estilbénicos de fórmula general:



donde X e Y pueden ser parecidos o distintos y representan:

- 1º un resto de amina alifática:  $N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ , donde  $R_1$  y  $R_2$  son restos de alquilo, de hidróxalquilo, de sulfalquilo o hidrógeno, o también un resto de aminoalquilo;
- 10 2º un resto de amina heterocíclica;
- 3º un resto de oxialquilo, eventualmente sustituido;
- 4º un resto de amina aromática sustituida o policíclica, y sus sales.

Se preparan éstos productos, según la invención, haciendo reaccionar ácido diamino-4-4'-estilbénico-disulfónico-2-2'-con cloruro de cianurilo, aminopropil-morfolina y una amina o un alcohol.

En la práctica, el modo de realización preferido de éste procedimiento consiste en condensar primero el ácido diamino-4-4'-estilbénico-disulfónico-2-2'-con dos moléculas de cloruro de cianurilo, luego con dos moléculas de amina o de alcohol idénticas o distintas, y por fin con aminopropilmorfolina. Esta realización es especialmente preferible en el caso de la amina.

25 Según la variante utilizable más especialmente en al caso del empleo de un alcohol, es éste el alcohol que se hace



reaccionar primero con el cloruro de cianurilo, haciéndose -  
luego reaccionar el producto de reacción con ácido diamino-  
-44'-estilbeno-disulfónico-22' y por fin éste segundo produc-  
30 tointermedio con aminopropilmorfina.

Como compuestos nitrogenados convenientes para la obten-  
ción de las estructuras del punto 1º, se citarán: el amonia-  
co, la memometilamina, la dimetilamina, la monoetilamina, la  
dietilamina, la mono- y di-isopropilaminas, las mono- y di-e  
35 tanolaminas, la N.N.-dietiletilendiamina.

Como aminas heterocíclicas convenientes para la obtención  
de las estructuras del punto 2º, se citarán: la piperidina,  
la morfolina, la aminopropilmorfina, los minotriazoles, los  
aminotiazoles, los aminotiadizoles, la etilen-imina.

40 Como compuestos hidroxilados convenientes para la obten-  
ción de las estructuras del punto 3º, se citarán: los alcohó-  
les metílico, etílico, propílico, bencílico, el etilenglicol  
el cloro-2-etanol, el metilglicol y el etildiglicol.

Como aminas aromáticas convenientes para la obtención de  
45 las estructuras del punto 4º, se citarán: las toluidinas, --  
las cloroanilinas, las naftilaminas. Según una realización -  
preferida de la invención, la amina aromática lleva como sus-  
tituyente un resto fuertemente electronegativo, como los gru-  
pos: ciano, carboxilo, sulfonilo, sulfamina, alcoilsulfona.

50 A pesar de la diversidad de las propiedades particulares  
según la naturaleza de los sustituyentes X e Y, los compues-  
tos de la invención están fuertemente caracterizados por la  
estructura general reivindicada. En efecto, el resto de ami-  
nopropilmorfina que les es común aporta valiosas nuevas --  
55 propiedades. Este resto refuerza el carácter catiónico de la  
molécula aún conservándole su actividad tintórea.

Se ha comprobado que el empleo de diaminas distintas de -  
la aminopropilmorfina conducía a la formación de cuerpos muy

336835

14.511



insolubles y prácticamente inctivos. Ello puede aplicarse --  
60 por la formación de sales internas con los grupos sulfónicos  
aportados por el ácido diamino-4-4'-estilbéno-disulfónico-2-  
2'-. Por el contrario, la aminopropilmorfolina, de manera --  
sorprendente, permite la obtención de azulantes ópticos de -  
gran actividad.

65 Los productos obtenidos según la invención tienen una gran  
afinidad para las fibras celulósicas: algodón, papel, etc.,  
surtiendo un marcado efecto de azulado con las fibras sintéti  
cas, y especialmente poliamídicas. En los tratamientos texti  
les, pueden ser aplicados en baños o por fulardeo. Actúan --  
70 bien en presencia de surfactantes y pueden ser incorporados  
a los detergentes para reforzar su efecto de blanqueo.

Los productos obtenido según la invención ofrecen también  
como ventaja general, por lo demás, en igual de todas las -  
otras condiciones, la de quedar activos en medio ácido, como  
75 en el caso que se presenta en la fabricación de papel couché  
debido a la presencia de alumbre, o cuando se someten teji--  
dos a tratamientos que los hacen inarrugables, debido a la --  
presencia de los catalizadores ácidos de polimerización de -  
las resinas de apresto.

80 La mejor compatibilidad conferida por el resto aminopro--  
pilmorfolina es valiosa también cuando se realiza la aplica--  
vi6n combinada, sobre un material textil, de un azulante óp-  
tico y de un suavizante catiónico, especialmente en medio --  
ácido.

85 Los compuestos obtenidos según la invención se presentan  
lo más a menudo, para el empleo, en forma de una sal alcali-  
na de los grupos sulfónicos. Dichos grupos sulfónicos pueden  
también ser salidificados por una amina conveniente o amonia  
co, obteniéndose así formas de presentación líquidas concen-  
90 tradas.



336835

Los productos según la invención tienen una estabilidad físico-química importante, mientras es sabido que algunos derivados catiónicos de éste tipo tienen una mayor sensibilidad a la oxidación y a la luz.

100 Se indican a continuación varios Ejemplos de realización de la invención. Los Ejemplos 1-5 ilustran la primera variante y el Ejemplo 6 ilustra la segunda variante.

EJEMPLO 1.-

105 A una solución enfriada a 5° C aproximadamente, de 39,5g de cloruro de cianurilo en 250 ml de acetona, se añaden 320g de hielo molido y una solución de 37 g de ácido diamino-4-4'-estilbénico-disulfónico-2-2'-, neutralizado por 20 ml de lejía de sosa a 30° C. en 320 ml de agua, Agitando, se mantiene la temperatura hacia los 8-10° C. aproximadamente durante una hora. Se neutraliza entonces la mezcla de reacción a un pH 7 mediante la adición de la lejía de sosa. Se añaden 38 g de sulfanilamina pulverizada y se mantiene la temperatura a 35° C. durante 2 horas y 30 minutos. Se mantiene el pH sobre 6-7 añadiendo periódicamente lejía de sosa al 30%.

115 Se añaden 31,6 g de N- (amino-3-propil) morfolina y 18,5 g de bicarbonato de sodio.

120 Se calienta la mezcla de reacción en baño de María a 90-95° C. La acetona empleada se destila. Se trasiega entonces en un autoclave y se calienta bajo presión, durante 3 horas, a 125° C.

Se absorbe la mezcla en un litro de agua a 90° C. y luego se acidifica con ácido clorhídrico hasta un pH 4.

125 El producto final es el ácido 4-4'-bis-/sulfanilamido-(3N morfolinopropilamino)-4-triacinil-1-3-5-amino-6/-estilbénico-disulfónico-2-2'-, anteriormente mencionado. Se escurre, se lava con agua y se seca en estufa ventilada a 70° C. El derivado obtenido posee un contenido de nitrógeno del 18,9% (teó



rico 19,3) y un contenido de humedad del 2,8%. Tiene una ab-  
1 %  
sorción: E = 480 a 350 m (solución alcalina en una mezcla  
1 cm

130 de agua y etanol al 50%.

Para su aplicación, se mezcla en seco 1 parte de producto ácido con 0,3 partes de carbonato de sodio. El polvo obtenido es soluble al 1%aproximadamente en agua fría.

EJEMPLO 2.-

135 Siguiendo las condiciones de trabajo del ejemplo 1, se pre-  
para el ácido 4-4'-bis-/p. carboxifenilamino-2-(3.N-morfoli-  
no-propilamino)-4-triacinil-1-3-5-amino-6/-estilbénodisulfó-  
nico-2-2'. Para ello, se sustituyen los 38 g de sulfanilami-  
da con 29,5 g de ácido p-aminobenzóico disuelto en 150 ml de  
140 agua y 21,5 ml de lejía de sosa al 30%.

Características de absorción: E <sup>1 %</sup> = 460 a 347 m  
1 cm

El producto obtenido es fácilmente soluble en medio alcalino y tiene una buena afinidad para el algodón.

EJEMPLO 3.-

145 En las condiciones del ejemplo 2, se prepara el derivado  
para el cual X = Y = NH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Se emplean 42,6 g de p-beta-hidroxietilsulfonil-anilina -  
en lugar de los 38 g de sulfanilamida del Ejemplo 1.

Características de absorción del derivado obtenido: E <sup>1 %</sup>  
1 cm

EJEMPLO 4.-

150 Se emplean 22 g de una solución de monometilamina al 35%  
en agua en lugar de los 38 g de sulfanilamida del Ejemplo 1.  
Se obtiene el derivado para el cual X = Y = NHCH<sub>3</sub>.

Características de absorción del derivado obtenido: E <sup>1 %</sup>  
1 cm

155 = 550 a 348 m .

EJEMPLO 5.-

Empleando 22 g de dietanolamina en las condiciones del E-

-7-  
336835

3035



jemplo 1 en lugar de los 38 g de sulfanilamida, se obtiene el derivado para el cual  $X = Y = N(CH_2CH_2OH)_2$ .

560 El producto obtenido en forma de sal alcalina tiene una buena solubilidad en agua. Su obstantividad para los celulósicos es bastante pequeña, pero, por el contrario, puede ser usado en los baños de salinidad elevada que conducirían a una mala uniformidad con los derivados menos solubles.

565 Características de absorción:  $E \frac{1\%}{1\text{ cm}} = 450 \text{ a } 350 \text{ m.}$

EJEMPLO 6.-

570 Se prepara el derivado en el cual  $X = Y = OCH_3$ . A una dispersión de 35 g de bicarbonato de sodio en 420 ml de metanol enfriado a 5º C., se añaden 39,5 g de cloruro de cianurilo y se deja reaccionar entre 15 y 20º C. durante 1 hora. Se añade entonces una solución de 37 g de ácido diamino 4-4'-estilbéno-disulfónico-2-2' en 320 ml de agua y 20 ml de lejía de sosa al 30%. Se mantiene la temperatura inferior a 35º C. durante 10 minutos.

575 Por fin se añaden 31,6 g de N.3.-aminopropilamorfolina y 18,5 g de bicarbonato de sodio y se termina la reacción como en el Ejemplo 1.

580 El producto obtenido tiene un marcado poder azulante para los tejidos en baño de resinas inarrugables de catalizador ácido.

Características de absorción:  $E \frac{1\%}{1\text{ cm}} = 470 \text{ a } 345 \text{ m.}$

N O T A

585 EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para España y sus Colonias, con prioridad de la Patente francesa Nº PV 54.925, de fecha 25 de Marzo de 1.966 ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- "Procedimiento para la preparación de nuevos derivados estilbénicos, utilizables como azulantes ópticos de fibras naturales y sintéticas destinadas para la industria tex



336835<sup>-9-</sup>



620 por el hecho de que la reacción del cloruro de cianurilo con el alcohol precede la reacción con el ácido diamino-44'-estilbéno 22'-disulfónico y luego con la aminopropilmorfolina.

4a.- Por último se reivindica el objeto sobre el cual ha de recaer la Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para España y sus Colonias,-----

625

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS ESTILBENICOS, UTILIZABLES COMO AZULANTES OPTICOS DE FIBRAS NATURALES Y SINTETICAS DESTINADAS PARA LA INDUSTRIA TEXTIL Y PAPELERA".

630

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria descriptiva que consta de nueve páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 FEB. 1967

P.A.

ANTONIO ARICHA  
P.P.

  
Firmado: JEAN GUERRERO