

339989

Le A 10 702-Sp.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES  
BLANQUEADORES".

*Solicitante:*      **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,**  
entidad alemana, residente en: Leverkusen-  
Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores de la serie bistriazinilaminoestilénica mediante condensación de cloruro cianúrico con sales hidrosolubles

5. de aminas aromáticas o ácidos aminosulfónicos en pro-

- porción molar de 1:1 en medio acuoso, que, en caso dado, puede contener disolventes orgánicos, preferentemente en cantidades inferiores al 5 % en peso, bajo ulterior reacción del producto de condensación obtenido con ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o sus sales, preferentemente en proporción molar de aproximadamente 2:1 y en caso dado bajo ulterior reacción del producto de reacción obtenido con aminas o sales amínicas, preferentemente en proporción molar de aproximadamente 1:2; el procedimiento se caracteriza porque la condensación del cloruro cianúrico con sales hidrosolubles de las aminas aromáticas o bien los ácidos aminosulfónicos aromáticos se efectúa en una primera etapa en ausencia de agentes aceptores de ácido a un pH inferior a 6, preferentemente inferior a 4.
- Como sales hidrosolubles de aminas aromáticas o de ácidos aminosulfónicos aromáticos, que entran en consideración para la condensación con cloruro cianúrico en la primera etapa, sean mencionados, por ejemplo, los clorohidratos de la anilina, de la cloroanilina y de las toluidinas y las sales alcalinas del ácido sulfanílico y del ácido metanílico.
- La reacción del producto de condensación formado en la primera etapa con el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o sus sales, necesaria para la obtención de los agentes blanqueadores de la serie bistriazinilaminoestilébica, se puede realizar entonces en forma en sí conocida; lo mismo vale también para la ulterior reacción del producto de reacción obtenido
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



339989

que, en caso dado, se haya de realizar con las aminas o las sales amínicas; como aminas entran aquí, por ejemplo, en consideración la metilamina, la dimetilamina, la etilamina, la dietilamina, la monoetanolamina, la dietanolamina, la N-metiletanolamina, la taurina, la N-metiltaurina, la morfolina, la piperidina, la pirrolidina, la anilina, las cloroanilinas, las toluidinas, el ácido sulfanílico, el ácido metanfílico y los ácidos aminobenzoicos.

5.

10.

En muchos casos ha demostrado ser ventajoso efectuar la condensación necesaria en la primera etapa del cloruro cianúrico con las aminas hidrosolubles o las sales hidrosolubles de las aminas insolubles en agua en presencia de un humectador. Agentes de humectación adecuados son, por ejemplo, los productos de

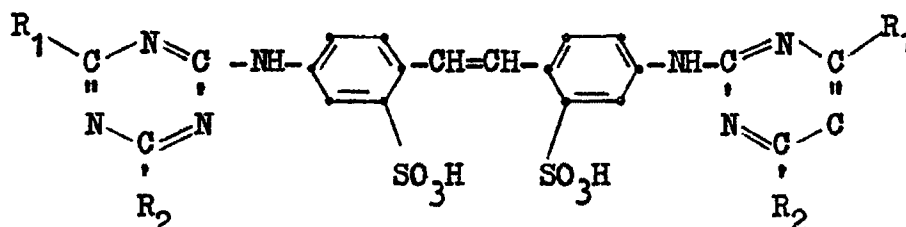
15.

reacción de 1 mol de alcohol graso con 5 - 8 moles de óxido de etileno, así como las sales alcalinas o amónicas de los sulfonatos ácidos de tales productos de reacción.

20.

El procedimiento, según la presente invención, es especialmente adecuado para la obtención de los compuestos bistriazinilaminoestilbénicos de fórmula:

25.



en la que R<sub>1</sub> significa el resto de una amina de la serie bencénica, ligada a través del radical amino con el anillo triazínico, o el resto de un ácido aminobenzenosulfónico o bien de sus sales, ligado a través del

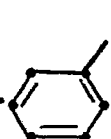

30.



radical amino con el anillo triazínico y  $R_2$  significa un radical  $NH_2$  o el resto de una amina alifática o aromática ligada a través del radical amino con el anillo triazínico; o bien sus sales.



5.

Restos  $R_1$  preferentes son  $-NH-$  ,

así como  $-N-H-$   y  $-NH-$   o

10.

bien sus sales; restos  $R_2$  preferentes son :

$-NH_2$ ,  $-N(CH_2CH_2OH)_2$ , ,  $-NH-$   .

El procedimiento es especialmente adecuado para la

15.

preparación de los compuestos mencionados en la tabla a continuación de fórmula (I) y sus sales:

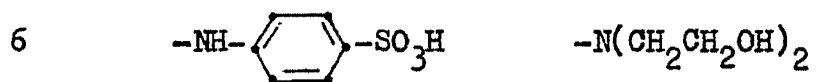
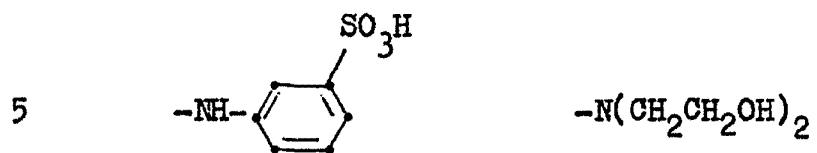
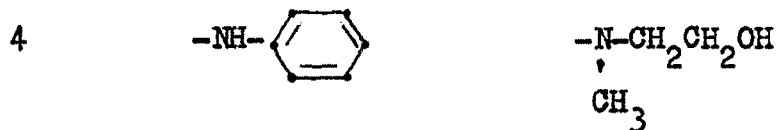
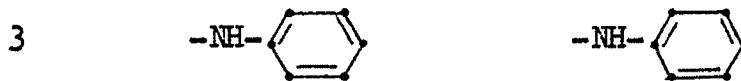
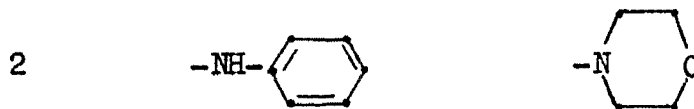
339989

T A B L A .

Compuestos de fórmula (1):

Número

---



339989

29



Ya se ha publicado en el Journal Soc. Dyers Col. 53, 1937, página 427 el hacer reaccionar el cloruro cianúrico con las sales hidrosolubles de ácidos aminosulfónicos en agentes acuosos en presencia de

5. agentes aceptores de ácido. Según los datos que allí figuran no se presenta, sin embargo, reacción alguna cuando el agente acuoso en lugar de neutro reacciona débilmente ácido. Era, pues, sorprendente y en ningún caso de prever que la condensación se pueda realizar
10. también en agente acuoso ácido.

EJEMPLO 1 -

- 18,5 partes de cloruro cianúrico se introducen a temperatura ambiente en 40 partes de solución 0,01N de ácido clorhídrico, a la que se le han adicionado 0,2 partes del producto de reacción de 1 mol de alcohol dodecílico con 5 moles de óxido de etileno como agente de humectación. La mezcla, cuyo pH asciende a 2,5 se mezcla entonces agitando, y en el transcurso de 10 minutos, con una solución de 18,27 partes de
15. ácido 3-aminobencenosulfónico y 3,6 partes de bicarbonato sódico en 100 partes de agua, que tiene un pH de 3,5. Después de agitar durante 30 minutos se ha formado una solución clara en la que ya no se puede demostrar ningún ácido 3-aminobencenosulfónico más.
20. Se agrega ahora una solución de 18,6 partes de 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfonato disódico en 165 partes de agua y agregando 10 partes de bicarbonato sódico se calienta simultáneamente a 70-75°C. Después de 30 minutos a esta temperatura ya no se puede demostrar
25. ningún ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico
- 30.

29 APR

339. 989

339989



- más. A continuación se agregan 24 partes de dietanolamina, la solución se hierve durante 30 minutos bajo reflujo y el 4,4'-bis- $\sqrt{2}$ -dietilamino-4-(3"-sulfoanilino)-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfonato tetrasódico formado se aísla mediante pulverización de la solución.
5. EJEMPLO 2 -
- 18,5 partes de cloruro cianúrico se introducen en 40 partes de agua de 15-20°C a las que se le han agregado como agente de humectación 0,2 partes del producto de reacción de 1 mol de alcohol dodecílico con 5 moles de óxido de etileno. La mezcla se mezcla entonces agitando, y en el transcurso de 15 minutos, con una solución de 17,9 partes de ácido 4-aminobenzenosulfónico y 5,8 partes de hidróxido de potasio en 100 partes de agua que tiene un pH de 7, con lo cual el pH baja rápidamente a 2. Después de agitar durante 10 minutos se calienta a 40°C y su temperatura se mantiene aún durante 45 minutos. La mezcla de reacción, que ahora muestra un pH de 1,5 y en la cual ya prácticamente no se puede demostrar ningún ácido 4-aminobenzenosulfónico más, se mezcla con 15,5 partes de bicarbonato sódico, se calienta a 70°C y se agrega una solución de 18,6 partes de 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfonato disódico en 165 partes de agua. Ahora se calienta a 80°C y se mantiene esta temperatura durante 45 minutos. Después de agregar 23 partes de dietanolamina se hierve la solución durante 45 minutos bajo reflujo, se enfría a 90°C y se mezcla con 10 partes de ácido clorhídrico al 35%. El ácido 4,4'-bis- $\sqrt{2}$ -dieta-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



339989

nolamino-4-(4"-sulfo-anilino)-1,3,5-triazinil-(6)-amino-estilben-2,2'-disulfónico precipitado se aspira a 60°C y se seca en vacío a 50°C; se obtienen 45 partes.

5. EJEMPLO 3 -

10. 18,5 partes de cloruro cianúrico se introducen a temperatura ambiente en 200 partes de agua a las que se le han agregado 0,5 partes del agente humectador mencionado en el Ejemplo 1. La mezcla, que tiene un pH de 4 se mezcla con una solución de 9,8 partes de anilina y 11,3 partes de ácido clorhídrico concentrado en 200 partes de agua, con lo cual el pH baja a 1,3. Ahora se calienta la mezcla primeramente durante una hora a 40-45°C y después a 70°C, con lo cual el pH cae más hasta 0,6; la anilina está entonces totalmente consumida. A continuación se mezcla la suspensión así obtenida con 15 partes de bicarbonato sódico así como con una solución de 17,2 partes de 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfonato disódico y 10 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua y la mezcla de reacción se mantiene durante una hora a 70-80°C. Se agregan ahora 24,5 partes de dietanolamina, la mezcla se hierve durante 45 minutos bajo reflujo, la solución se filtra y con 14 partes de ácido clorhídrico concentrado se ajusta a un pH de 4. El ácido 4,4'-bis-2-dietanolamino-4-anilino-1,3,5-triazinil-(6)-amino-estilben-2,2'-disulfónico precipitado se aspira, se lava con agua y se seca; se obtienen 40 partes.

30. Empleando en lugar de las 24,5 partes de dietanolamina 17,6 partes de N-metiletanolamina se

obtienen 38 partes de ácido 4,4'-bis- $\sqrt{2}$ -N-metil-etanol-amino-4-anilino-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico.

EJEMPLO 4 -

5. 18,5 partes de cloruro cianúrico se mezclan agitando a temperatura ambiente con 8 partes de acetona y la pasta se mezcla agitando con 200 partes de agua de 25°C que contiene 0,2 partes del agente humectador mencionado en el ejemplo 1. La mezcla se mezcla
10. ahora con una solución de 9,8 partes de anilina y 11,3 partes de ácido clorhídrico concentrado en 200 partes de agua con lo que el pH inicial de 4 baja a 1,3. Ahora se calienta a 40°C y esta temperatura se mantiene durante una hora. El pH de la mezcla ha bajado entonces a
15. 0,8; la anilina está prácticamente desaparecida. A continuación se mezcla la suspensión con una solución de 17,2 partes de 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfonato disódico y 25 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua y se calienta a 70-80°C. Después de una
20. hora a esta temperatura se agregan 200 partes de agua, 9 partes de bicarbonato sódico y 25 partes de anilina y se hierve aún durante 2 horas bajo reflujo. Se aspira ahora a 90°C y se lava con agua hasta estar libre de anilina. Se obtienen 44,5 partes de 4,4'-bis- $\sqrt{2}$ ,4-di-
25. anilino-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfonato disódico de aspecto blanco puro.
- Empleando en lugar de la anilina 21,5 partes de morfolina se obtienen 42 partes de 4,4'-bis- $\sqrt{2}$ -morfolino-4-anilino-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\sqrt{7}$ -estilben-
30. 2,2'-disulfonato disódico.

339989



1067

- N O T A -

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES BLANQUEADORES"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.

1º.- Procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores pertenecientes a la serie bis-triazinilaminoestilbénica, caracterizado porque comprende condensar cloruro cianúrico, en una primera etapa, con sales hidrosolubles de aminas aromáticas, tal como la anilina o ácidos aminosulfónicos aromáticos, tal como el ácido 3- o 4-aminobencenosulfónico, en ausencia de agentes aceptores de ácido a un pH inferior a 6 y preferentemente inferior a 4, en proporción molar de aproximadamente 1:1 en medio acuoso, que en caso dado puede contener disolventes orgánicos, bajo ulterior reacción del producto de condensación obtenido con ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o sus sales en proporción molar de 2:1 aproximadamente y en caso dado bajo ulterior reacción del producto de reacción obtenido con aminas o sales amínicas, tal como la dietanolamina o sales de dietanolamina y la morfolina o sales de la morfolina.

15.

20.

25.



339989

2ª.- "Procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 ABR. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke at the bottom.