

C07 F 00/00



3 AGO. 1934

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 658-Sp.

343769

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES BLANQUEADORES".-

-----

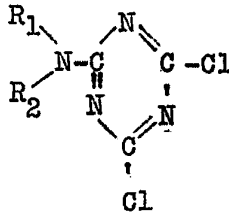
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de blanqueadores de la serie bis-triacinilaminoestilbeno mediante condensación de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o sus sales con compuestos aminodiclorotriazínicos de fórmula

5.

343769



- en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientes entre sí, significan hidrógeno o radicales alquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo o alcoxicarbonil alquilo conteniendo de 1 hasta 5 átomos de carbono o junto con el átomo de nitrógeno forman un sistema de anillo de 5 ó 6 miembros, en proporción molar de 1 : 2 y en caso dado bajo ulterior reacción de los productos de condensación obtenidos con amoníaco o aminas; el procedimiento se caracteriza porque la condensación del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o sus sales con los compuestos aminodiclorotriazínico se efectúa en un medio acuoso, que está libre de disolventes orgánicos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Como compuestos aminodiclorotriazínicos, de la fórmula indicada, entran en consideración para el procedimiento de la presente invención por ej. los compuestos que se obtienen cuando el cloruro cianúrico se hace reaccionar con amoníaco, metilamina, etilamina o butilamina, dimetilamina, dietilamina o dipropilamina, mono- o dietanolamina, N-metiletanolamina, ácido aminoacético, ácido aminobutírico o ácido aminocaprónico, aminoacetato de etilo o β-aminopropionato de etilo o bien ciclohexilamina, pirrolidina, piperidina o morfolina en proporción molar de 1:1, en forma en sí conocida,

- 3 -  
343769



en medio acuoso en presencia ó bajo ausencia de disolventes orgánicos para el cloruro cianúrico y el producto de reacción se aísla entonces de la suspensión.

- Bajo las sales del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico se entienden ante todo las sales alcalinas.
- 5.

- La condensación según la presente invención del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o de sus sales con los compuestos aminodiclorotriazínicos en el medio acuoso, que está libre de disolventes orgánicos, se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, tales como carbonato sódico o bicarbonato sódico, a temperaturas entre 70 y 80°C. En los casos en los que se emplean compuestos aminodiclorotriazínicos, que se han obtenido por reacción de cloruro cianúrico con amoníaco o las aminas en medio acuoso bajo ausencia de disolventes orgánicos para el cloruro cianúrico, se puede emplear directamente para la condensación la suspensión que aquí se obtiene. En muchos casos ha demostrado ser ventajoso realizar la condensación según la presente invención en presencia de un humectador. Humectadores adecuados son por ej. los productos de reacción de 5 - 8 moles de óxido etilénico sobre un mol de alcohol graso así como las sales alcalinas o amónicas del sulfato ácido de tales productos de reacción. Como aminas, que en caso dado entran en consideración para una reacción a continuación de los productos de condensación, obtenidos de acuerdo con la presente invención, sean mencionados por ej. la metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, monoetanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, morfolina,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

343769



piperidina, pirrolidina, anilina, cloroanilinas, toluidinas, ácido sulfanílico, ácido metanílico, ácido aminobenzóico, taurina y N-metiltaurina.

- Los agentes blanqueadores de la serie bistriazinilaminoestilbénica, que se obtiene según el procedimiento de la presente invención, son más eficaces que los agentes blanqueadores de la serie bistriazinilaminoestilbénica que se obtienen bajo condensación del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o de sus sales con los correspondientes compuestos aminodicrotriazínicos de la fórmula arriba indicada, en la forma hasta ahora usual en un medio acuoso que contiene disolvente orgánico. Esto sucede especialmente cuando los compuestos aminodicrotriazínicos, que se emplean para la condensación según la presente invención, están purificados por ej. por lavado o recrystalización.

5. triazinilaminoestilbénica, que se obtiene según el procedimiento de la presente invención, son más eficaces que los agentes blanqueadores de la serie bistriazinilaminoestilbénica que se obtienen bajo condensación del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico o de sus sales con los correspondientes compuestos aminodicrotriazínicos de la fórmula arriba indicada, en la forma hasta ahora usual en un medio acuoso que contiene disolvente orgánico. Esto sucede especialmente cuando los compuestos aminodicrotriazínicos, que se emplean para la condensación según la presente invención, están purificados por ej. por lavado o recrystalización.

Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso.

Ejemplo 1

20. 18,6 partes de sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 25,3 partes de 2-dietanolamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y 7,6 partes de hidrogenocarbonato sódico se vierten agitando en 150 partes de agua que contiene 0,5 partes de un humectador
25. obtenido por reacción de 5 moles de óxido etilénico sobre 1 mol de alcohol dodecílico. La mezcla se agita durante 90 minutos a 75°C; después se filtra en caliente la solución formada y después se enfría. Cristaliza así la sal disódica del ácido 4,4'-bis[2-dietanolamino-4-cloro-1,3,5-triazinil-(6)-amino]-estilbeno-2,2'-disulfónico.
- 30.

363769



Rendimiento 36,5 partes, estas son el 96% de la teoría, calculado sobre la sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico empleada.

5. La 2-dietanolamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina empleada se había obtenido de la manera siguiente:

37 partes de cloruro cianúrico se introdujeron a temperatura ambiente en 200 partes de agua a las cuales se le había agregado y mezclado 1 partes del producto de reacción de 5 moles de óxido etilénico por 1 mol de alcohol dodecílico como agente humectador. A esta suspensión se agregó, bajo agitación, en el transcurso de 30 minutos una solución de 46 partes de dietanolamina en 155 partes de agua. La temperatura subió así a 35°C. A continuación se calentó la mezcla de reacción durante 30 minutos a 40°C, con lo que el valor pH retrocedió a 7. Después se separó por filtración la 2-dietanolamina-4,6-dicloro-1,3,5-triazina formada, se lavó con cetona metiletílica y se recristalizó en cetona metiletílica. Se obtuvieron 45 partes del punto de fusión 139°C.

#### Ejemplo 2

18,6 partes de sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 22,3 partes de 2-N-metiletanolamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina y 7,6 partes de hidrogenocarbonato sódico se agitaron entre sí en 200 partes de agua, que contenían 0,5 partes del humectador mencionado en el ejemplo 1, a 80°C, hasta que la reacción sobre amina diazotable era negativa. La solución ahora clara se enfrió. Cristalizó así la

343769



sal disódica del ácido 4,4'-bis- $\int$ 2-N-metiletanol-amino-4-cloro-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\int$ -estilbeno-2,2'-disulfónico. El rendimiento asciende a 33,6 partes, estas son el 95% de la teoría, calculado sobre

5. la sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, empleada. La 2- $\int$ N-metiletanolamino $\int$ -4,6-dicloro-1,3,5-triazina empleada se había preparado de la siguiente manera:

- 37 partes de cloruro cianúrico se agitaron en
10. 200 partes de agua de 15°C, a las que se les había agregado 1 partes del producto de reacción de 5 moles de óxido etilénico por 1 mol de alcohol dodecílico como agente humectador. A esta suspensión se agregó, bajo agitación, en el plazo de 40 minutos una solución de
15. 40,6 partes de N-metiletanolamino en 180 partes de agua, la mezcla se agitó aún durante 35 minutos a 15°C, después se calentó a 60°C y se siguió agitando durante otros 35 minutos a esta temperatura. Seguidamente se aspiró la 2- $\int$ N-metiletanolamina $\int$ -4,6-dicloro-1,3,5-triazina formada y se lavó con agua. Se obtuvieron 42,4 partes del
20. punto de fusión 88°C.

Ejemplo 3

- 18,6 partes de sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 21,9 partes de 2-pirrolidino-
25. 4,6-dicloro-1,3,5-triazina y 7,6 partes de hidrogenocarbonato sódico se agitaron entre sí en 200 partes de agua que contenían 0,5 partes del agente humectador mencionado en el ejemplo 1, a 80°C, hasta que la reacción sobre amina diazotable era negativa. La mezcla de reacción se enfrió
30. entonces, la sal disódica del ácido 4,4'-bis- $\int$ 2-pirrolidino-

343769



dino-4-cloro-1,3,5-triazinil-(6)-amino-7-estilben-2,2'-disulfónico precipitada, se separó por filtración. El rendimiento asciende a 35 partes, estas son el 99% de la teoría calculado sobre la sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico empleada.

La 2-pirrolidino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina empleada se había obtenido de la siguiente manera:

37 partes de cloruro cianúrico se introdujeron a temperatura ambiente en 150 partes de agua, a la que se le había agregado 1 partes del producto de reacción de 5 moles de óxido etilénico en 1 mol de alcohol dodecílico como agente humectador. A la suspensión se agregaron 14,2 partes de pirrolidina en 100 partes de agua y la mezcla de reacción se mezcló a 30°C, en el transcurso de 1 hora, con pequeñas partes de 11 partes de carbonato sódico. El producto de reacción se aspiró se secó al aire y se recristalizó en éter de petróleo. Se obtuvieron 38 partes de 2-pirrolidino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina del punto de fusión 111 - 112°C.

20. Ejemplo 4

18,5 partes de cloruro cianúrico se introdujeron a temperatura ambiente en 100 partes de agua, que contenían 0,5 partes del agente humectador mencionado en el ejemplo 1. Seguidamente se enfrió la suspensión a 10°C y a esta temperatura se mezcló, agitando, en el transcurso de 25 minutos, con una solución de 11 partes de dietanolamina en 40 partes de agua. Después se agregó en el plazo de 10 minutos, en pequeñas porciones, en total 10,6 partes de sosa. La mezcla de reacción se agitó aún durante 35 minutos a 15°C y después durante 35 minutos se calentó



a 60°C. La suspensión acuosa así obtenida de 2-dietanolamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina se mezcló a continuación con una solución de 18,6 partes de sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico en 150 partes de agua y se mantuvo aún unos 60 minutos a 75°C. La solución formada se separó por filtración y se enfrió. Cristalizó así la sal disódica del ácido 4,4'-bis- $\int$ 2-dietanolamino-4-cloro-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\int$ -estilben-2,2'-disulfónico. Rendimiento: 36,5 partes.

10. Ejemplo 5

18,5 partes de cloruro cianúrico se introducen a temperatura ambiente en 100 partes de agua que contienen 0,5 partes del agente humectador mencionado en el ejemplo 1. La suspensión se mezcla agitando en el transcurso de 40 minutos con una solución de 3,57 partes de amoníaco en 150,3 partes de agua y se calienta aún durante 30 minutos a 40°C. A la suspensión acuosa así obtenida de 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina se agregan a continuación 18,6 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y una solución de 7,6 partes de hidrogenocarbonato sódico en 150 partes de agua. La mezcla se calienta a continuación durante 30 minutos a 75°C y después se mezcla con 13 partes de etanolamina y se calienta durante otros 45 minutos a 100°C. De la mezcla de reacción se aísla, mediante precipitación con sal común, la sal disódica formada del ácido 4,4'-bis- $\int$ 2-amino-4-etanolamino-1,3,5-triazinil-(6)-amino $\int$ -estilben-2,2'-disulfónico.

N O T A

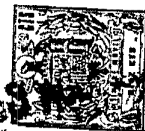
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

343769



- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 25 de marzo de 1967, n° F 51 939 IVd/12 p; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores de la serie bis-triazinilaminoestilbénica mediante condensación de ácido 4,4'-diaminoestilben -2,2'-disulfónico o de sus sales con compuestos aminodiclorotriazínicos de fórmula
- The chemical structure is a bis-triazinylamine derivative. It features a central nitrogen atom (N) bonded to two substituents, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, and a carbon atom (C). This carbon atom is part of a six-membered ring containing two nitrogen atoms (N) and two carbon atoms (C). One of the carbon atoms in the ring is bonded to a chlorine atom (Cl). The ring structure is a 1,3,5-triazine derivative with a chlorine atom at the 2-position.
20. en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientes entre sí, significan hidrógeno o radicales alquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo o alcóxicarbonilalquilo conteniendo 1 - 5 átomos de carbono o junto con el átomo de nitrógeno forman un sistema anular de 5 ó 6 miembros, en proporción molar 1 : 2 y en caso dado bajo ulterior reacción
- 25.

343769



de los productos de condensación formados con amoníaco o aminas, caracterizado porque la condensación del ácido 4,4'diaminoestilben-2,2'-disulfónico, o de sus sales, con los compuestos aminodiclorotriazínicos se realiza en un medio acuoso que está libre de disolventes orgánicos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto aminodiclorotriazínico se emplea la 2-dietanolamino-4,6-diclorotriazina.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque como compuesto aminodiclorotriazínico se emplea la 2-N-metiletanolamino-4,6-diclorotriazina.

15. 4.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto aminodiclorotriazínico se emplea la 2-pirrolidino-4,6-diclorotriazina.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto aminodiclorotriazínico se emplea la 2-amino-4,6-diclorotriazina.

20. 6.- Procedimiento según reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque los compuestos aminodiclorotriazínicos que se utilizan se emplean en forma purificada.

25. 7.- Procedimiento para la obtención de agentes blanqueadores; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

3 AGO 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GUILLET  
p. p. Firmador J. GARCIA CRAYO