

PATENTE DE INVENCION

Case 2976/a.  
1050/Dr. J/Ki.

SECRETARIA TECNICA
COMISIONADO P. G.
CLASE C-01 D-06
SUBCLASE D K

370204



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de derivados bistriazinílicos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico fluorescentes"

*Solicitante:* SANDOZ, A.G., entidad suiza,  
residente en Basilea, Suiza.

Entre los derivados bistriazinílicos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico adecuados para blanquear papel y textiles, han adquirido una mayor importancia aquellos en los que cada anillo triazinico está sustituido, cada vez, con un resto amí

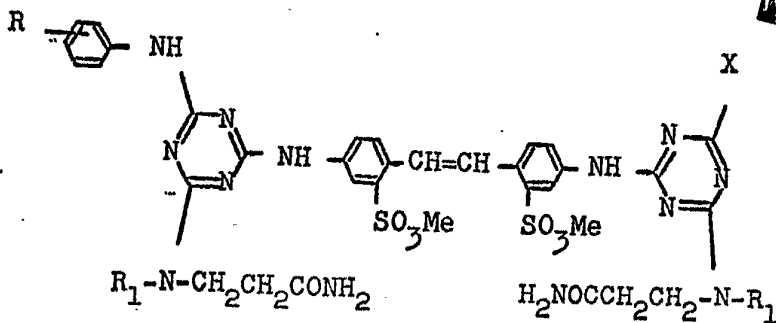
5.



- nico aromático y un resto amínico alifático. Los blanqueadores de este tipo son, con relación a la sustantividad y rendimiento, superiores a aquellos con restos amínicos alifáticos exclusivamente. Los entendidos saben, sin embargo, que los blanqueadores de la clase mencionada en primer lugar tienen el gran inconveniente de tener una sensibilidad, muy molesta para la aplicación práctica, con respecto a los ácidos así como a las sales metálicas polivalentes, tales como, por ejemplo, sulfato de aluminio o los resinatos de aluminio usuales en el encolado clásico del papel. Si bien se puede disminuir la sensibilidad con respecto al ácido mediante la introducción de grupos ácido sulfónico solubilizantes, no se puede disminuir, sin embargo, la sensibilidad con respecto a la sal de aluminio o el encolado. Esta ventaja se logra solamente con el inconveniente de una afinidad mas reducida para las fibras de celulosa, es decir, con un emperoamiento en economía,
- 5.
- 10.
- 15.

- Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener blanqueadores que muestran una sustantividad muy buena con relación a las fibras de celulosa y que con relación a los compuestos conocidos poseen una estabilidad considerablemente mejorada para los ácidos y cationes polivalentes, si en la molécula del blanqueador se introduce como mínimo un resto, preferentemente dos restos, de propionamida.
- 20.
- 25.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de nuevos compuestos fluorescentes de fórmula general:



- en la que X significa el grupo  $NH_2$ , el resto enlazado con el átomo de nitrógeno en el anillo triazínico de una amina alifática primaria o secundaria, o de una anilina en caso dado sustituido con R, R significa hidrógeno, el grupo metilo, un grupo  $C_{1-4}$ -alcoxi, halógeno, el grupo sulfo o bien un derivado del mismo, tal como el grupo sulfonamida, o un grupo alquilsulfonilo,  $R_1$  significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono, un resto  $\beta$ -hidroxialquilo inferior o un resto  $\beta$ -alcoxialquilo, un resto carbonamidoetilo y Me un grupo alcalino, alcalino-térreo o amónico, caracterizado porque, en secuencia arbitraria, 2 moles de cloruro cianúrico se hacen reaccionar con a) un mol de un ácido 4,4'-diaminoestilen-2,2'-disulfónico o una sal del mismo, b) 1-2 moles de una anilina, en caso dado sustituida, c) 0 - 1 mol de amoníaco o bien una amina alifática, primaria o secundaria, o bien una anilina en caso dado sustituida y d) 2 moles de una  $\beta$ -aminopropionamida, al compuesto de la fórmula mencionada al principio, ascendiendo las bases mencionadas bajo b), c) y d) a un total de 4 moles. Los blanqueadores que se obtienen según la presente invención pueden
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.



ser, con relación a los sustituyentes en los anillos tria-  
zínicos, de constitución simétrica o asimétrica.

- Los primeros se obtienen si, en secuencia ar-  
bitraria, preferentemente en presencia de un disolvente  
y/o agente de dispersión, en medio acuoso, 2 moles de  
cloruro cianúrico se hacen reaccionar con 1 mol de una  
sal acuosoluble del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disul-  
fónico y 2 moles de una anilina, en caso dado sustituida,  
y 2 moles de una  $\beta$ -aminopropionemida.
- 5.
10. Los compuestos asimétricos se obtienen o bien  
también a partir de 1 mol de ácido 4,4'-diaminoestilben-  
2,2'-disulfónico por reacción con 2 moles de cloruro  
cianúrico, 1 mol de una anilina, 1 mol de amoníaco de una  
amina alifética, o bien de una anilina sustituida en forma  
distinta a la primera anilina, y 2 moles de una  $\beta$ -amino-  
propionemida, o se parte de 1 mol de ácido 4-amino-4'-nitro-  
estilben-2,2'-disulfónico y éste se reacciona con 1 mol  
de cloruro cianúrico, 1 mol de anilina y 1 mol de una  
 $\beta$ -aminopropionemida, se reduce entonces el grupo ni-  
tro al grupo amino y esta amina se reacciona con 1 mol  
de cloruro cianúrico, 1 mol de anilina, o bien amoníaco,  
o bien una amina alifética y 1 mol de una  $\beta$ -aminopropiona-  
mida.
- 15.
- 20.
25. Las reacciones que conducen a productos asimé-  
tricos se efectúan en medio acuoso, preferentemente en  
presencia de un disolvente y/o agente de dispersión.
- La sustitución del primer átomo de cloro en  
el cloruro cianúrico se efectúa a temperaturas de 0 hasta  
10°C y con un pH de 3 hasta 7; la sustitución del segundo  
átomo de cloro se realiza convenientemente a temperaturas  
de 20° hasta 60°C bajo reacción debilmente ácida hasta  
debilmente alcalina, por ejemplo, en el margen pH de 4
- 30.

POOR  
QUALITY



hasta 8, mientras que en la sustitución del tercer átomo de cloro se mantiene la temperatura ventajosamente a 80 - 100°C y el pH entre 4 hasta 10.

5. El cloruro de hidrógeno, que se libera en esta reacción, se neutraliza con álcalis, por ejemplo, hidróxido alcalino, carbonato alcalino o aminas orgánicas terciarias, por ejemplo, trietanolamina.

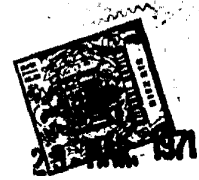
10. El aislamiento de los blanqueadores obtenidos según la presente invención se puede efectuar precipitándolos como sal, acidificando o evaporando la solución de reacción, obteniéndose así productos pulverulentos. También se pueden preparar productos líquidos, después de separar la sal, bajo adición de un facilitador de la solución, tal como un glicol, glicoléter, formamida, acetamida, úrea o una etanolamina.

15. El sustituyente R en el resto anilina significa, ante todo, hidrógeno, el grupo metilo, un átomo de cloro, un grupo sulfo, preferentemente en la posición meta o para con relación al grupo amino.

20. El resto X significa preferentemente el grupo amino, el resto de monometilamina, anilina, toluidina, ácido sulfanílico o ácido metanílico.

25.  $R_1$  es, ante todo, hidrógeno, el grupo metilo o un resto  $\beta$ -hidroxialquilo, tal como  $\beta$ -hidroxietilo y  $\beta$ -hidroxipropilo, pero también puede representar un segundo resto propionamida.

30. Las  $\beta$ -aminopropionamidas, o bien iminodipropionamidas, necesarias como productos intermedios, se pueden preparar en forma sencilla a partir de las aminas  $R_1-NH_2$  y 1 mol de acrilamida, o bien de amoníaco y 2 moles de acrilamida a temperaturas entre 20 y 50°.



Los nuevos blanqueadores, preparados según la presente invención, son especialmente adecuados para el blanqueo de papeles encolados, ya que en comparación con los compuestos correspondientes que no contienen un resto propionamida, son considerablemente más estables con relación a los cationes polivalentes, tales como  $Al^{+++}$ . Se pueden agregar a la pulpa de papel o bien aplicar sobre el papel.

Además de sobre papel los nuevos blanqueadores, sin embargo, se pueden aplicar, también sobre textiles tales como algodón, viscosa o poliamidas, lo que también es posible en presencia de productos ennobecedores, tales como precondensados de resina sintética. Además se pueden incorporar también a las masas de hilado.

Mediante la introducción del resto propionamida en los blanqueadores se mejora, además de la estabilidad al ácido y al sulfato de aluminio, también la solidez a la luz de los mismos.

En comparación con los compuestos descritos en la publicación de solicitud de patente alemana 1.106.334, los que se obtienen según la presente invención muestran una sustentividad más elevada.

Ulteriores detalles sobre los compuestos que se obtienen según la presente invención se aprecian de los ejemplos siguientes, que explican la invención sin por ello limitarla.

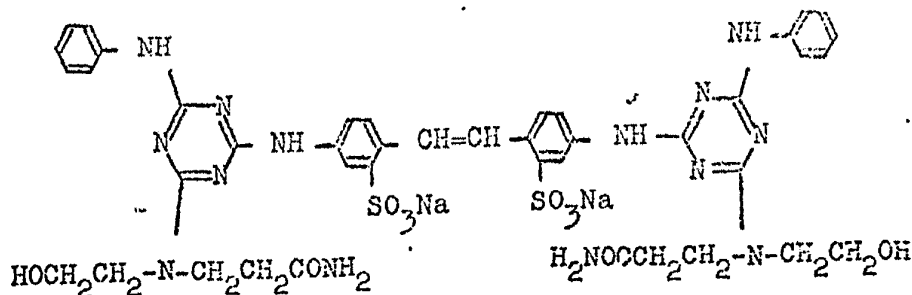
Las partes significan, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Las partes en peso estén en relación con las partes en volumen como el gramo con los mililitros.

POOR  
QUALITY



Ejemplo 1. -



- Una solución de 190 partes de cloruro cianúrico en 800 partes en volumen de acetona se vierte, en el plazo de 10 minutos, bajo agitación, en 2000 partes de agua de hielo. Después se gotea, a 0 hasta 5º, bajo agitación y en el plazo de una hora, en la suspensión así obtenida, una solución de 185 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y 106 partes de sosa calcinada en 1500 partes de agua. Se obtiene así una suspensión que contiene 355 partes de sodio 4,4'-bis-(2",4"-dicloro-1",3",5"-triazinil-(6")-amino)-estilen-2,2'-disulfónico. A esta sustancia se agregan entonces - después de que con la reacción diazo no se pueden demostrar mas grupos amino aromáticos primarios - 96 partes de anilina, la mezcla se calienta agregando lentamente 400 partes de lejía sódica al 10%, durante una hora a 40º, se agrega una solución de 132 partes de β-(β'-hidroxi-etil)-amino-propionamida en 150 partes de agua y después de separar la acetona por destilación, se calienta la mezcla, bajo adición lenta de otras 400 partes de lejía sódica al 10%, durante 4 horas a 95-100º.
- El producto se disuelve diluyendo con 20.000 partes de agua caliente y se separa precipitando en forma de sal con 2000 partes de cloruro sódico, se filtra en vacío y el residuo se seca en vacío. Este blanqueador es especialmente adecuado para blanquear el material del papel en la pulpa del papel.

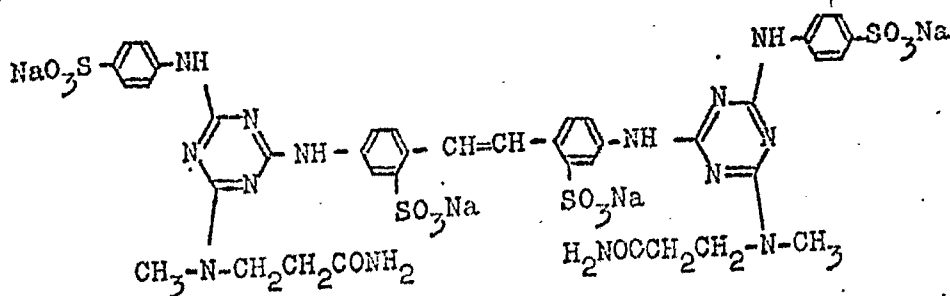
POOR QUALITY



5. Un blanqueador de propiedades similares, pero con mejor estabilidad aun al ácido, se obtiene si en lugar de 93 partes de anilina se emplean 173 partes de ácido sulfanílico y en lugar de 132 partes de  $\beta$ -( $\beta$ -hidroxietil)-amino-propionamida 146 partes de  $\beta$ -( $\beta$ -hidroxipropil)-amino-propionamida.

10. Las propionamidas mencionadas se obtienen introduciendo y agitando 71 partes de acrilamida en 61 partes de monoetanolamina o bien 75 partes de monoisopropanolamina a 40° y continuando la agitación durante una hora a esta temperatura.

Ejemplo 2 -

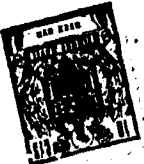


15. Una solución de 190 partes de cloruro cianúrico en 800 partes en volumen de acetona se vierte a 0-5° en 2000 partes de agua de hielo y en la dispersión fina de cloruro cianúrico, así obtenido, se gotea, a 0,5°, bajo ulterior agitación, en el plazo de unos 30 min., una solución de 173 partes de ácido sulfanílico y 53 partes de sosa calcinada en 400 partes de agua neutralizándose el ácido clorhídrico que se libera continuamente mediante lenta adición de 53 partes de sosa calcinada. A la suspensión que se ha formado de 1-[2',4'-dioloro-1',3',5'-triasinil-(6')-amino]-benzeno-4-sulfona-
- 20.

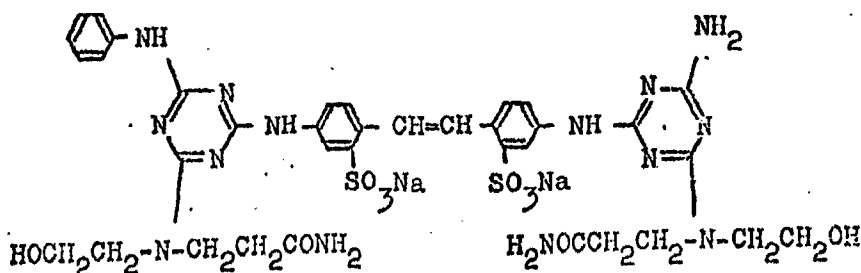
**POOR  
QUALITY**

29 MAR. 1971

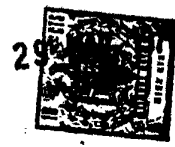
5. to sódico se vierte, en el plazo de 5 minutos, la solución de 185 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y 106 partes de sosa calcinada en 1500 partes de agua, la mezcla se calienta durante unas 2 horas a 50° hasta que no se pueden demostrar mas grupos amino aromáticos primarios. La suspensión se mezcla entonces con 102 partes de β-N-metilaminopropionamida y todo ello se calienta bajo lenta adición de 400 partes de lejía sódica al 10% durante 3 horas a 95-100°.
10. La solución formada se evapora en vacío hasta sequedad. El blanqueador, que se obtiene como polvo amarillo, es muy adecuado para blanquear papel en aplicación superficial.

15.  Un producto de propiedades similares se obtiene si el ácido sulfanílico se sustituye por la misma cantidad de ácido metanólico y las 102 partes de β-N-metilaminopropionamida por 88 partes de β-aminopropionamida.

Ejemplo 3 -



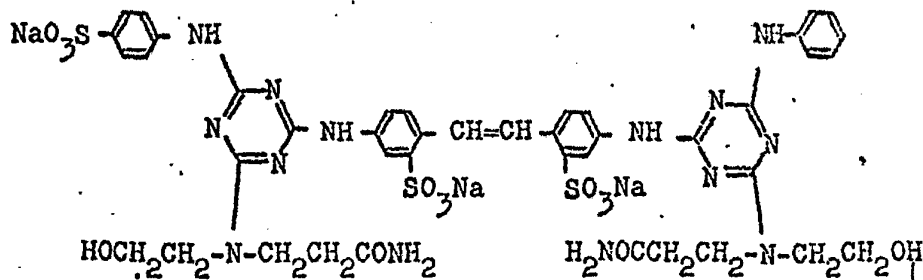
20. A la suspensión, obtenida según el ejemplo 1 de 355 partes de 4,4'-bis-(2",4"-dicloro-1",3",5"-triazinil-(6")-amino)-estilben-2,2'-disulfonato sódico en 2000 partes de agua y 800 partes de acetona se gotean a 20° en el plazo de unos 10 minutos, bajo agitación,
25. 46,5 partes de anilina y, en el plazo de aproximadamente



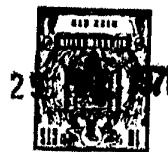
1 hora, 200 partes de lejía sódica al 10%. Después se agregan 250 partes de solución al 25% de amoníaco, la mezcla se agita durante 2 horas a 40°, el amoníaco en exceso se aspira en vacío, se agregan entonces bajo agitación 146 partes de  $\beta$ -( $\beta$ '-hidroxietil)-amino-propionamida y la mezcla se calienta, goteando 400 partes de lejía sódica al 10%, durante 3 horas en el refrigerador descendente a 95-100°.

El producto así obtenido se seca por pulverización. Es especialmente adecuado para su empleo en la pulpa del papel cuando el agua del reciclado se ajusta con sulfato de aluminio a un pH de 4-4,5. Las 46,5 partes de anilina se pueden sustituir también por 97,5 partes de sodio sulfanílico o 104,5 partes de 1-amino-3-metilbenceno-4-sulfonato sódico o 112,5 partes de o-anisidinsulfonato sódico.

Ejemplo 4 -



A una suspensión, obtenida según el ejemplo 1, de 355 partes de 4,4'-bis-(2'',4''-dicloro-1'',3'',5''-triazinil-(6''))-aminoestilben-2,2'-disulfonato sódico en 2000 partes de agua y 800 partes en volumen de acetona se agregan, a 20°, 46,5 partes de anilina y en el plazo



5. de una hora 200 partes de lejía sódica al 10%, se introducen entonces 86,5 partes de ácido sulfanílico ajustado con 20 partes de hidróxido sódico en 300 partes de agua a un pH de 7,5 y a 40° se gotean aún 200 partes de lejía sódica al 10%.

10. Después de desaparecer los grupos amino aromáticos se agregan 146 partes de  $\beta$ -( $\beta'$ -hidroxi-*etil*)-aminopropionamida, la mezcla se calienta a 95-100° y durante 3 horas se gotean aun 400 partes de lejía sódica al 10%.

15. El producto se disuelve en caliente en 10.000 partes de agua, se filtra e introduciendo 1000 partes de cloruro sódico se precipita y se separa en frío por filtración en vacío. El residuo de filtración húmedo se amasa con 500 partes de úrea y con agua se diluye a 2850 partes, El preparado blanqueador líquido es especialmente adecuado para el blanqueo de papeles, tanto como masa de aplicación como en la pulpa del papel.

20. Con 53,5 partes de p-toluidina o m-toluidina, en lugar de anilina, y 93,5 partes de ácido 1-amino-3-metilbenceno-4-sulfónico, en lugar de ácido sulfanílico, se obtiene un producto de efectos similares.

Ejemplo 5 -

25. Una suspensión de 100 partes de una celulosa blanqueada al sulfito, molturada en la pila holandesa a 40 Schopper-Riegler, en 4000 partes de agua, se mezcla íntimamente con la solución de 0,3 partes del blanqueador obtenido según el ejemplo 1 en 300 partes de agua y movimiento fuertemente de vez en cuando se trata durante 30 minutos. La masa se encola en la forma

30.



usual con 2 partes de cola de resina de colofonia y 3 partes de sulfato de aluminio, se diluye con agua a 20.000 partes y elabora a hojas de papel.

El papel está excelentemente blanqueando.

5. Ejemplo 6 -

Un papel encolado de celulosa al sulfato se recubre con una masa de aplicación de 30 partes de caolín, 10 partes de sulfato de bario, 33,8 partes de agua, 20 partes de solución de caseína al 20%, 1 parte de solución de amoniaco al 20%, 5 partes de solución al 10% de alcohol polivinílico y 0,2 partes del blanqueador obtenido según el ejemplo 1. Se obtiene un papel mas blanco que con una masa de aplicación pero que, en lugar del mencionado blanqueador, contiene un blanqueador conocido usual en el mercado.

10.

15.

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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Suiza nº 11778/68 de 6 de agosto de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

20.

25.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS BISTRIAZI  
NILICOS DEL ACIDO 4,4'-DIAMINO-ESTILBEN-2,2'-DISULFONICO

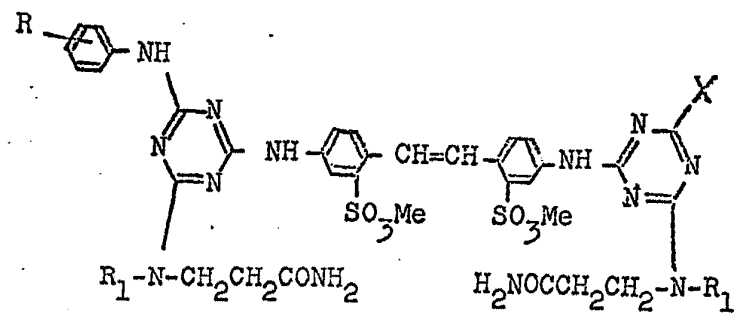
30.



FLUORESCENTES; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de derivados bistriazinílicos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico fluorescentes, de fórmula general:

5.



10.

15.

20.

en la que X significa el grupo NH<sub>2</sub>, el resto enlazado con el átomo de nitrógeno en el anillo triazínico de una amina alifática primaria o secundaria, o de una anilina en caso dado sustituida con R, R significa hidrógeno, el grupo metilo, un grupo C<sub>1-4</sub>-alcoxi, halógeno, el grupo sulfo o bien un derivado del mismo, tal como el grupo sulfonamida, o un grupo alquilsulfonilo, R<sub>1</sub> significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono, un resto β-hidroxialquilo inferior o un resto β-alcoxialquilo, un resto carbonamidoetilo y Me un grupo alcalino, alcalino-térreo o amónico, caracterizado porque, en secuencia arbitraria, 2 moles de cloruro cianúrico se hacen reaccionar con a) un mol de un ácido 4,4'-diaminoestilen-2,2'-disulfónico o una sal del mismo, b) 1-2 moles de una anilina, en caso dado sustituida, c) 0 - 1 mol de amoníaco o bien una amina alifática, primaria o secundaria, o bien una



anilina en caso dado sustituida y d) 2 moles de una -aminopropionamida, al compuesto de la fórmula mencionada al principio, ascendiendo las bases mencionadas bajo b), c) y d) a un total de 4 moles.

5.

2ª - Procedimiento para la obtención de derivados bistriazinílicos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico fluorescentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

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

Madrid.  
SANDOZ, A. S.

29 MAR. 1971  
L. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
n.º. Firmado: F. Hernández Ruiz