



ESPAÑA

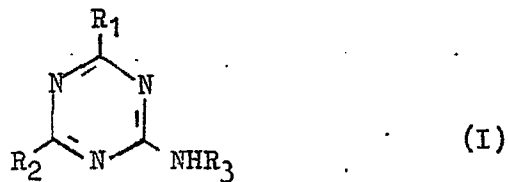
19 ES	21	NUMERO	21	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		22-10-76		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
43849/75	24-10-75	Inglaterra
23 SET. 1977.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/C09K	
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR LOS DERIVADOS DE TRIAZINA		
71 SOLICITANTE (S)		
UNILEVER N.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Burg. s'Jacobplein 1, Rotterdam, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

OF.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la pu-
rificación de agentes fluorescentes. Más especialmente, la in-
vención se refiere a un método de separación de los derivados
de triazina de fórmula estructural:



10 donde

R₁ es un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno,

R₂ es un grupo hidroxilo o el grupo -NR₄R₅, siendo cada uno de los radicales R₄ y R₅ un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido o estando combinados R₄ y R₅ en un anillo heterocíclico y

15 R₃ es un grupo alquilo, alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido,

20 de agentes fluorescentes pertenecientes al grupo de derivados del ácido 4,4'-di(sim-triazinilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales.

25 Los agentes fluorescentes comerciales de este grupo generalmente contienen diversas proporciones de derivados de triazina de fórmula (I) como impurezas, que aparentemente se forman durante la preparación de los agentes fluorescentes. Si estas impurezas se encuentran en el agente fluorescente a una concentración demasiado alta, hacen que el agente fluorescente impuro no sea satisfactorio para uso en las composiciones detergentes blanqueadoras que comprenden un perácido orgánico o un percompuesto inorgánico, tal como perborato sódico

30

1 y un precursor de un perácido orgánico, v.g. N,N,N',N'-tetra-
acetiletildiamina, ya que produciría decoloraciones y olo-
res pestilentes en la composición durante el almacenamiento.

5 En la memoria de la patente británica nº 1.286.459 se
describe un método para la purificación de agentes fluores-
centes del grupo de derivados del ácido 4,4'-di(sim-triazinil-
amino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales, denominados en
lo que sigue agentes fluorescentes DTASDS. El método utiliza
10 agua hirviendo a la que se añade una cantidad mínima de eta-
nol para disolver la sustancia. La solución así formada se
enfía a unos 60-65°C para que precipiten las impurezas del
agente fluorescente menos solubles que se separan de la solu-
ción por filtración. Después el filtrado se enfía a la tem-
peratura ambiente para precipitar el agente fluorescente que
15 a su vez se separa por filtración y posteriormente se seca.
Aunque con este método puede obtenerse un producto puro sa-
tisfactorio, constituye una operación bastante laboriosa que
hace que el procedimiento no sea adecuado a gran escala.

20 Otro procedimiento de mejorar la calidad del derivado
de bis-triazinilaminoestilbeno es el descrito en la memoria
de la patente británica nº 997.044, que consiste en un trata-
miento térmico a presión en una vasija cerrada, en presencia
de un material alcalino en un medio acuoso, mediante el cual
25 el compuesto es transformado de la forma cristalina α en la
forma cristalina β .

Un objeto de esta invención es proporcionar un método me-
jorado para la purificación de los agentes fluorescentes
DTASDS mediante una sencilla técnica de extracción, sin los
inconvenientes anteriores.

30 Ahora se ha encontrado inesperada y sorprendentemente

1 que las impurezas derivadas de triazina de fórmula (I) pueden
ser separadas satisfactoriamente de los agentes fluorescen-
tes DTASDS poniendo en contacto dichos agentes fluorescentes
a la presión atmosférica y a temperatura relativamente baja
5 con un medio acuoso que contiene una base fuerte.

Las bases fuertes que pueden emplearse en la práctica
de este procedimiento son los hidróxidos metálicos alcalinos,
aunque también pueden utilizarse bases orgánicas fuertes. Las
bases preferidas son los hidróxidos metálicos alcalinos, sien-
do especialmente preferidos el hidróxido sódico y el hidróxi-
do potásico.
10

Las bases citadas se utilizan como solución acuosa diluf-
da, generalmente a una concentración de alrededor de 0,5 a
5 %. Pueden emplearse concentraciones mayores pero en general
no añaden ningún beneficio y por lo tanto son innecesarias.
15 Un intervalo preferido de concentraciones es de 1 a 4 %.

El procedimiento de la invención puede ser llevado a ca-
bo convenientemente a la temperatura ambiente y a la presión
atmosférica, poniendo en contacto el agente fluorescente con
20 la base fuerte en un medio acuoso. La cantidad de solución
acuosa de base utilizada no es muy crítica sino que más bien
es una cuestión de equilibrio entre los factores económicos
y una técnica de procesado adecuada, estando al alcance de la
capacidad general del experto en esta técnica cuando pone en
25 práctica la invención.

Se sobreentiende que las cantidades deben ser elegidas
de tal manera que no produzcan dificultades de manipulación
de uno u otro tipo. No obstante, sin limitar el alcance de es-
ta invención, puede decirse que una cantidad de unos 25-150 ml
30 de solución básica por gramo de compuesto fluorescente activo

1 es la más conveniente. Un intervalo preferido es alrededor de
25 a 100 ml de solución acuosa básica por gramo de agente
fluorescente. Es ventajoso agitar para asegurar un buen con-
5 tacto entre el agente fluorescente y la base. La recuperación
del agente fluorescente puede realizarse por filtración, se-
guida de un lavado acuoso y secado. En conjunto, el procedi-
miento de la invención es relativamente sencillo pero tan sor-
prendentemente eficaz que en general un solo tratamiento es
suficiente para producir un agente fluorescente de una pureza
10 tal que es inmediatamente adecuado para su incorporación a
una composición blanqueadora detergente sin producir malos
olores ni decoloraciones. Naturalmente, si por alguna razón
se requiere una proporción todavía más baja de impurezas tria-
zónicas, puede repetirse el tratamiento, para lo cual puede
15 utilizarse convenientemente el agente fluorescente recupera-
do antes de secarlo.

Una ventaja significativa de este procedimiento sobre
el método conocido es que el agente fluorescente permanece
sin disolver durante todo el proceso, consiguiéndose con ello
20 una pérdida mínima de producto.

Aunque no se conoce el mecanismo exacto de la extracción
de las impurezas triazónicas efectuada por la base, se cree
que las impurezas triazónicas causantes de los malos olores,
antes definidas, reaccionan con la base formando compuestos
25 solubles en agua que pueden ser separados por lavado del agen-
te fluorescente cristalino. Evidentemente no se trata de un
efecto de pH y el efecto obtenido con la invención es bastan-
te sorprendente, ya que la experiencia ha demostrado que el
carbonato sódico es totalmente ineficaz. Las bases fuertes
30 que son adecuadas para uso en esta invención, por lo tanto,

1 deben ser capaces de convertir los derivados de triazina de fórmula (I) que son normalmente insolubles en agua en compuestos solubles en agua.

5 Puede aumentarse la temperatura del proceso por encima de la ambiente, si se desea, para acelerar la reacción, aunque debe tenerse cuidado de permanecer muy por debajo de 100°C, a la vista de la mayor solubilidad del agente fluorescente al aumentar la temperatura.

10 Ventajosamente, la temperatura del proceso no debe pasar de 75°C. Un intervalo de temperaturas preferible y conveniente es de 20 a 60°C aproximadamente.

15 Puede agregarse al medio acuoso un electrolito, como cloruro sódico, en pequeñas cantidades, es decir, generalmente en una proporción no superior a alrededor del 1 %, para evitar que el agente fluorescente pase a un estado coloidal y también para reducir al mínimo las pérdidas de agente fluorescente por disolución. En los casos en donde el propio agente fluorescente ya contiene una cantidad regular de electrolitos, naturalmente puede omitirse esta medida.

20 Los agentes fluorescentes que pueden contener impurezas triazínicas, cubiertos por esta invención, son muy conocidos y muchos de estos materiales se encuentran en el mercado y han sido utilizados en las composiciones detergentes.

25 Los agentes fluorescentes DTASDS específicos que podemos mencionar a título de ejemplo son:

(a) ácido 4,4'-di(2",4"-dianilino-triazin-6"-ilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,

(b) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-morfolino-triazin-6"-ilamino)-estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,

30 (c) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-N-metiletanolaminotriazin-6"-

- 1 ilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales.
- (d) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-dietanolaminotriazin-6"-ilami-
no)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,
- 5 (e) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-dimetilaminotriazin-6"-ilami-
no)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,
- (f) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-dietilaminotriazin-6"-ilamino)-
estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,
- (g) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-monoetanolaminotriazin-6"-ilami-
no)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,
- 10 (h) ácido 4,4'-di(2"-anilino-4"-(1-metil-2-hidroxi)etilamino-
triazin-6"-ilamino)-estilben-2,2'-disulfónico y sus sales,
- (i) ácido 4,4"-di(2"-metilamino-4"-p-cloroanilino)triazin-6"-
ilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales y
- (j) ácido 4,4'-di(2"-dietanolamino-4"-sulfanilino)triazin-6"-
ilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales.
- 15

Habitualmente estos agentes fluorescentes son suministra-
dos y empleados en composiciones detergentes en forma de sus
sales de metales alcalinos, por ejemplo las sales sódicas.

La invención será ilustrada ahora mediante el siguiente
ejemplo no limitativo.

20

EJEMPLO

Se llenan cuatro vasos de precipitados respectivamente
con:

- 25 1) 50 ml de una solución acuosa al 2 % de NaOH.
- 2) 50 ml de una mezcla 50/50 de tolueno y una solución acuosa
al 2 % de NaOH.
- 3) 50 ml de una solución acuosa al 2 % de Na_2CO_3 .
- 4) 50 ml de agua destilada.

30 A cada uno de los vasos de precipitados se añade 1 g de
un agente fluorescente DTASDS comercial, 4,4'-di(2"-anilino-

1 4"-morfolinotriazin-6"-ilamino)estilben-2,2'-disulfonato só-
dico. Cada mezcla se agita durante 30 minutos a 50°C, se en-
fría a la temperatura ambiente y se filtra el agente fluores-
5 cente. Después cada agente fluorescente se lava sobre el fil-
tro con una cantidad adecuada de agua corriente que contiene
1 % de NaCl hasta liberarlo del álcali y después se seca a
100°C a vacío.

En la siguiente tabla se encuentran los resultados del
análisis cuantitativo para las impurezas derivadas de tria-
zina no fluorescentes:

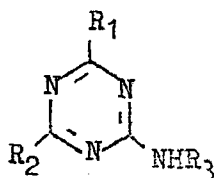
<u>Agente fluorescente</u> DTASDS	<u>Impurezas triazínicas</u> † <u>(identificadas como AAHT[†])</u>
	<u>% en peso</u>
Sin tratamiento	2,67
15 1) tratado con solución de NaOH	0,14
2) tratado con solución de NaOH/ tolueno	0,20
3) tratado con solución de Na ₂ CO ₃	2,60
4) tratado con agua destilada	2,77

20 † AAHT = Anilino-anilino-hidroxitriazina.

Los resultados anteriores indican que el carbonato só-
dico y el agua son ineficaces mientras que, de acuerdo con
la invención, el NaOH separa el derivado de triazina AAHT
de fórmula (I), causante de los malos olores, con bastante
25 eficacia.

Los agentes fluorescentes antes mencionados se incorpo-
ran en una proporción del 0,6 % a un polvo detergente que
contiene perborato sódico y un activante (N,N,N',N'-tetra-
acetiletildiamina) para formar la siguiente composición:

30



1

5

donde

R₁ es un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno,

R₂ es un grupo hidroxilo o el grupo -NR₄R₅, siendo cada uno de los radicales R₄ y R₅ un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido o estando combinados R₄ y R₅ en un anillo heterocíclico y

10

R₃ es un grupo alquilo, alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido,

15

de los agentes fluorescentes pertenecientes al grupo de derivados del ácido 4,4'-di(sim-triazinilamino)estilben-2,2'-disulfónico y sus sales, cuyo procedimiento consiste en poner en contacto dicho agente fluorescente con un medio acuoso que contiene una base fuerte, a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a 100°C.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la base fuerte es un hidróxido metálico alcalino.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde dicho hidróxido metálico alcalino es hidróxido sódico.

25

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde dicha base se utiliza en una solución acuosa a una concentración del 0,5-5 % en peso.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde la concentración de base es de 1 a 4 % en peso.

30

1 6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 4 ó 5,
donde dicha solución acuosa de base se utiliza en una pro-
porción de alrededor de 25-150 ml por gramo de agente fluo-
rescente.

5 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 6, donde la temperatura de contacto no es supe-
rior a 75°C.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde
la temperatura está comprendida entre 20 y 60°C.

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 8, donde el medio acuoso también contiene un
electrolito en cantidades minoritarias.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde
el electrolito se encuentra en una proporción de hasta el
1 % aproximadamente.

11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 9 ó
10, donde el electrolito es cloruro sódico.

20 12. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR LOS DERIVADOS DE TRIAZINA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de once páginas
mecanografiadas.

Madrid, 22 de Octubre 1.976
BERNARDO UNGRIA

25

p.p.


30