

2 58214



PATENTE DE INVENCION

Ref. 2502

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes de sulfuro".

=====

Solicitante: CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, domiciliada en Frankfurt (Main)-Fechenheim, ALEMANIA.

=====

Como es sabido, se pueden obtener colorantes de sulfuro mediante tratamiento con polisulfuro de las substancias más distintas (especialmente de los así llamados indofenoles), La reacción consiste en un proceso de ebullición en el que, como diluyente y medio de transmisión de calor, se emplea el agua, disolventes orgánicos ó mezclas de disolventes orgánicos con agua. Como recipiente de reacción se emplean para tales fusiones sulfurosas unas calderas que, desde el exterior, se pueden calentar mediante un envolvente de vapor y que poseen un mecanismo

258214



agitador de buena actuación. Según la opinión general, la masa de fusión de viva ebullición ha de estar líquida y poderse agitar bien para lograr así una reacción igualada y evitar un sobrecalentamiento o que se quemé.

5. El diluyente evaporado se condensa en un refrigerador y en la mayoría de los casos se vuelve a retornar a la fusión para garantizar una dilución siempre igual y con ello evitar un fuerte espesamiento y los peligros que esto encierra para la calidad del colorante. Por la literatura y la práctica se sabe que el proceso de ebullición se ha^{de} efectuar intensamente para que un tiempo de fusión lo mas breve posible, se logre obtener el colorante de sulfuro en calidad y rendimientos óptimos.
15. Desde siempre se ha tenido la tendencia de abreviar el tiempo de fusión mediante el empleo de temperaturas de ebullición más elevadas. Para esta finalidad se recomendó efectuar la sulfuración en disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición se encuentre considerablemente por encima de 100°C (por ej, patente alemana 502.071 y patente británica 388,814). Esta vía puede conducir, en efecto, a considerables reducciones del tiempo de reacción. En éste método había, sin embargo, que aceptar el inconveniente de que la recuperación del disolvente exigiera considerables importes en horas de trabajo, vapor, etc.
20. y además se necesitasen aparatos costosos, tal como ej. columnas de rectificación. En algunos casos, en los que era especialmente difícil y costosa la regeneración del disolvente orgánico, resultaba hasta más económico el prescindir de su recuperación. También se ha recomendado el
25. trabajar en aparatos cerrados para llegar, con presiones
- 30.

258214



más elevadas y temperaturas correspondientemente superiores, a un curso más rápido de la reacción. La necesidad de tener que retirar en todas las sulfuraciones el hidrosulfuro que se forma continuamente como producto secundario, hacía este trabajo tan difícil y anti-económico que

5. nunca se llegó a emplear en la práctica.

Otra vía muy empleada también en la práctica para llegar a una temperatura de fusión más elevada consiste en aumentar, mediante la incrementación de la concentración de sal, el punto de ebullición de la fusión. Sin embargo a este método si se utiliza el modo de trabajo tradicional, se le oponen unos límites relativamente estrechos, ya que el punto de ebullición de soluciones de sal saturadas, por lo general, se encuentra por debajo de 120°C y solo en el

10. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ puede subir hasta 126°C. Bien se podría aumentar la cantidad de polisulfuro, es decir $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ por encima de la cantidad necesaria calculada empíricamente y con ello llegar a temperaturas de fusión más elevadas o tiempos de fusión más cortos. En efecto, este camino ya ha sido

15. utilizado; sin embargo, no ofrece seguridad alguna contra el temido quemado en la pared de la caldera, originado por sobrecalentamiento, que, como es sabido, conduce a tonalidades más mates y solubilidades peores de los colorantes de sulfuro obtenidos.

20. Se ha descubierto ahora, que se puede trabajar muy bien con concentraciones de fusión elevadas, sin los gastos adicionales que origina un considerable exceso de polisulfuro en productos químicos y en energía que, terminada la sulfuración trae consigo la destrucción necesaria

25. de este exceso mediante largo soplado de aire, y sin las

30.

238214



- temibles desventajas del quemado, si la fusión no se efectua en las calderas de agitación generalmente usuales, y para ello se trabaja en amasadores de calentamiento o aparatos de trabajo similar con dispositivos mezcladores,
5. amasadores o rascadores de efecto correspondientemente fuerte. En tales aparatos se puede evitar con toda seguridad, un quemado también al emplear cantidades de disolvente mínimas. Este modo de trabajo tiene una serie de ventajas ulteriores.
10. Debido a que se puede fundir a temperaturas entre 120°C y 140°C se abrevia considerablemente el tiempo de fusión. Además, en el sistema de aparatos hay, debido a la menos cantidad de disolvente, más capacidad para el polisulfuro e indofenol; el rendimiento espacio-tiempo
15. se mejora asimismo adicionalmente por parte del espacio. Otra ventaja del modo de trabajo descrito es que, en distintos casos, donde hasta ahora había que efectuar la fusión en un disolvente orgánico, resulta posible trabajar con polisulfuro acuoso. Aparentemente favorece muy ventajosamente el hecho de que las grandes fuerzas de cizallamiento, que se presentan en el procedimiento de amasado tengan un efecto adicional de mezcla y molturación homogenizante, que es mejor que el efecto de mezcla logrado por un mecanismo agitador sencillo, tal y como se empleó
20. hasta ahora en los recipientes de fusión usuales. La ventaja del modo de trabajos según la presente invención se destaca especialmente en los casos en los que en lugar de trabajar en presencia de disolventes orgánicos, hasta ahora necesario, el proceso de fusión se puede efectuar
25. puramente con agua y de esta manera se elimina la insta-
- 30.

258214



- lación y entretenimiento de costosas instalaciones de regeneración para estos disolventes. Pero también cuando en casos especiales demuestre ser ventajoso el adicionar a la fusión disolventes orgánicos, tal como glicol, éter glicólico etc. cuya regeneración en las cantidades grandes hasta ahora necesarias ha causado grandes, dificultades, resulta ventajoso trabajar en el amasador, porque, aquí bastan cantidades de disolvente más pequeñas que en las calderas de agitación y estas cantidades mínimas pueden entonces, sin más, darse como perdidas. Solo gracias a estas facilidades es por lo que algunas fusiones resultan económicas. Otra ventaja consiste en un considerable ahorro en vapor. En el nuevo procedimiento no se trata de un proceso de ebullición propiamente dicho con importante retorno del medio, sino más bien de un proceso de amasado a temperaturas por encima de los 120°C. En el mismo sentido por lo tanto con respecto al consumo de energía, el calor de evaporación ya no tiene un papel tan importante, porque la cantidad de disolvente que se evapora durante el proceso de amasado representa solo una fracción del que se ha de tener en consideración en los procedimientos conocidos. Salta especialmente a la vista, en el modo de trabajo según la presente invención, el consumo de vapor considerablemente más reducido, en comparación con el proceso de fusión hasta ahora usual.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

A esta ventajas hay que agregar, que con una tonalidad igual de buena, el rendimiento en colorante supera en algunos casos al rendimiento que hasta ahora se obtenía en calderas de agitación empleando grandes cantidades de disolventes.

- 30.

258214



5. EJEMPLO, 1. En un amasador de hierro de 55 l de capacidad útil y aprox. 105 l de volumen total se prepara una solución de polisulfuro de 9,6 kg de Na_2S conc. y 12 kg de azufre, calentando desde el exterior a 120° . A continuación se introducen, a igual temperatura del baño de aceite, 10 kg de 4-(3'-carbazolilo-)amino-fenol (100 %). La masa se amasa durante 12 horas a 140° .

10. Después de enfriar a unos 90° se agregan 0,5 kg de Na-nitrito. Después se sigue amasando durante 2 horas a unos 140° .

15. La mezcla de reacción se enfría, se diluye con agua caliente a 50 l y se elabora en la forma conocida. Se obtienen 10,6 kg de colorante de tonalidad azul claro. El colorante se entina claramente y tiene buena solubilidad.

EJEMPLO, 2. En un amasador seg. Werner y Pflaenderer de 1600 cm³ de capacidad se introducen

20. 350,0 g de p-oxifenilo- β -naftilamina, mol. 235
172,0 g de sodio sulfúrico conc.
294,0 g de azufre
29,4 g de p-aminofenol, mol. 109
18,9 g de hidróxido de sodio, mol. 40
1,5 g de desespumador silicónico.

25. Se calienta durante unas 2 horas a 130° y en otras 3 horas a $133-34^\circ$.

A la fusión se le agregan 105 g de éter monoetilico de glicol dietilénico, se calienta a 136° y se mantiene durante 3 horas a esta temperatura.

30. Después de enfriar a unos 100° se extrae la fusión del amasador disolviendo con agua la solución se di-

258214



luye con agua a 7000 cm³ y se agita durante 1 hora a 70-75°.

- Después de enfriar a unos 40° se mezcla la solución con ácido clorhídrico hasta que la reacción sea ácida al congo, se agita durante 1 hora a 60-65°, la pasta se aspira y se lava con agua caliente hasta que, sobre papel naranja metílico, no se pueda apreciar ninguna reacción ácida más. La pasta se seca en vacío con 1,5 atm. de vapor. Rendimiento: 600 g de colorante negro.
5. EJEMPLO, 3. 717 g de azufre y 656 g de Na₂S conc. se fusionan en un amasador. En la fusión de polisulfuro, así obtenido se, introducen 400 g de sodio ácido 4-(p-oxifenilo)-amino-difenilamino-4'-sulfónico (100 %) en forma de una pasta al 20% aproximadamente y la mezcla de reacción se calienta, en el plazo de 9 horas, a 137°C destilándose entonces aprox. 1400 g de agua. Después de agregar 40 g de diglicol etílico se mantiene la temperatura durante 20 horas a 137°. La fusión sigue manteniendo su buena amasabilidad. Después de enfriar se disuelve esta en agua y el colorante formado se precipita, después de agregar 850 g de sal común, mediante la introducción de aire a 60-70°. Se obtiene un colorante sulfúrico azul en muy buen rendimiento.
10. Para llegar al mismo resultado se ha de fundir, según el método hasta ahora usual, durante 100 horas en la caldera de agitación a 105-106°.
15. N O T A
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
25. 30.

Para llegar al mismo resultado se ha de fundir, según el método hasta ahora usual, durante 100 horas en la caldera de agitación a 105-106°.

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

30.



258214

indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

También se hace constar que este invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha

5. 20 de mayo de 1.959 nº C 19024 IVb/22 acogiéndose 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: "PROCEDIMIENTO

10. PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES DE SULFURO"; caracterizándose por lo siguiente.

1º.- Procedimiento para la obtención de colorantes de sulfuro, caracterizado porque se realiza mediante fusión de los materiales que como materiales de partida entran en consideración para ello, tal como indofenoles, oxitiacinas, oxioxacinas, oxiacinas o de aquellos materiales que durante el proceso de fusión se transforman en tales compuestos, con polisulfuros alcalinos, la fusión se efectúa en un amasador de calentamiento o en un aparato similar provisto de dispositivos amasadores, mezcladores y rascadores correspondientemente fuertes.

20. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque la fusión se efectúa con poca agua, como medio disolvente o fundente, a una temperatura de 120-150º.

25. 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª y 2ª caracterizado porque a la fusión se le agrega, además, tiosulfato.

30. 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones



258214

1ª a 3ª caracterizado porque la fusión se efectúa bajo adición de reducidas cantidades de un disolvente orgánico miscible con agua, que hierva por encima de los 130º.

5ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes de sulfuro; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT=

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
E. P.