

288251

PATENTE DE INVENCION

Case 1666/1667



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de la amida fenílica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, resistente al calor".

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

=====

El amida fenílica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico es un compuesto conocido - que se fabrica en gran escala y entre otras, tiene - múltiples aplicaciones, como valioso colorante de -
5. dispersión amarillo, para el teñido de fibras sinté

238251



5. ticas, en la mayoría de los casos hidrófobas. Su obtención se describió por primera vez por Ziegler en los informes 24 3794 (1891). La amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico así obtenida, y según las indicaciones publicadas -
ulteriormente es bien, amorfa o cristalina. La forma cristalina se compone, como se ha podido comprobar, de una mezcla de modificaciones de cristal que a continuación se denominan la forma α y la forma β .
10. Tanto la forma amorfa como la mezcla cristalina, -
son inconsistentes para el efecto del calor, y a temperatura elevada, especialmente a temperaturas superiores a 70°C, sufren unos cambios de modificación. Aquí se forma bien la forma α pura o la forma β pura.
15. Esta modificación está siempre ligada a que se haga mas basto el grano, que resulta ante todo -
desventajoso cuando la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico se ha de emplear como colorante de dispersión. Para ello ha -
de estar dispersado en forma microcristalina, es decir, preferentemente en un tamaño de partícula de -
aproximadamente 1 μ . Como al igual que con todos -
los colorantes de dispersión, se tiñe a temperaturas por encima de aproximadamente 70°C, se transforma la forma inestable al calor, obtenida en la síntesis, en el baño de teñido en la forma α o forma β consistente al calor. Simultáneamente se hacen mas -
bastas las partículas del colorante. Las partículas
demasiado bastas no penetran en los materiales hidró
- 20.
- 25.
- 30.



fobos. Además se obtienen coloraciones desiguales y en algunos casos hasta en forma de manchas que no son lo suficientemente sólidas. También al teñir ma dejas o material peinado de fibras de poliéster a -
5. temperaturas elevadas se forman depositaciones. Las mismas desventajas se presentan si se tiñen otras - fibras totalmente sintéticas, seda de acetato o mezclas de poliéster y lana o algodón.

10. Se ha descubierto ahora que se evitan estas desventajas si la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, antes de su empleo, se calienta hasta que se ha formado una modificación que es consistente también a temperaturas superiores a 70°C y hasta cerca, por debajo, de su punto de fusión y a continuación se desmenuza. Terminada la -
15. transformación la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico ya no se modifica - bajo el calor de manera que ahora se puede utilizar también a aquellas temperaturas en las cuales hasta -
20. ahora no era posible, por ejemplo para teñir en dispersión acuosa, fibras e hilos elaborados como tejidos de materiales orgánicos hidrófobos. Para esta - finalidad se moltura el colorante de manera que las partículas en promedio sean inferiores a 10 μ y pre -
25. preferentemente inferiores a 5 μ , por ejemplo, entre 0,01 μ y 5 μ .

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, el procedimiento descrito para la obtención de la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-
30. -nitrobenzol-4-sulfónico, de partículas finas, re -



sistente al calor, las modificaciones resistentes así obtenidas y su empleo como colorante de dispersión para el tejido, estampado o impregnado de cuerpos con forma de materiales macromoleculares, hidrófobos, orgánicos. La capacidad de penetración de las modificaciones así obtenidas sobre materiales hidrófobos es considerablemente mejor, los tejidos son igualados y las sólidesces, especialmente la solidez a la luz, al lavado, a la filación térmica, al plisado, al sudor y al frote, son excelentes.

Las modificaciones resistentes al calor de la forma α y β aquí mencionadas se diferencian entre sí por las distancias de los planos de redícula, "valores d ". Para su determinación se hacen fotografías según el método de Wolff con ayuda de la cámara de Guinier empleando radiación $K\alpha$ de Fe. Las películas de rayos X obtenidas se emplean para la obtención de curvas fotométricas. Como fotómetro se empleó el aparato de la firma Kipp & Zonen, Delft, en conexión con un registrador Philips. Las curvas se dibujaron después de retirar el ennegrecido de base (Reflejo - Scotch) a las representaciones gráficas 1 hasta 3. Los valores "d" para los reflejos en cada caso están indicados en el lugar correspondiente debajo de las curvas en unidades Angström (A). Para cada modificación se pueden indicar 6 reflejos especialmente característicos:



T a b l a - 1.

Forma - α

288251

	<u>Valor "d"</u> <u>en Unidades Angstrom</u>	<u>Intensidad relativa</u>
5.	10.86	100
	8.82	38
	5.74	78
	4.12	56
	3.55	54
10.	3.34	51

T a b l a - 2.

Forma - β

	<u>Valor "d"</u> <u>en Unidades Angstrom</u>	<u>Intensidad relativa</u>
15.	12.01	74
	6.92	34
	4.76	62
	4.41	79
	3.87	46
20.	3.14	45

20. De las figuras 1 y 2 se desprende que las dos modificaciones α y β son distintas entre sí. La figura 3 muestra finalmente los valores antes indicados para el producto no resistente al calor, empleado como material de partida para el procedimiento reivindicado. Se observa que en el material de partida conocido se trata de una mezcla de las dos modificaciones α y β .

25. Por lo general es suficiente calentar la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-30. -4-sulfónico, pero se puede transformar en cualquier



medio arbitrario, por ejemplo en cualquier líquido, que a las temperaturas aplicadas no reaccione con la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico.

5. En principio se puede efectuar la transformación a cualquier temperatura en la que, para las finalidades técnicas, transcurra con rapidez suficiente y en la que la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitro-benzol-4-sulfónico no se funda. Por lo general se transformará a temperaturas de unos 90° hasta 150°C.

- Como líquidos en los cuales se puede efectuar la transformación entran especialmente en consideración aquellos con un punto de ebullición entre unos 100 y 230°C, por ejemplo agua, así como soluciones acuosas de ácidos, especialmente ácidos minerales, o de alcalis, por ejemplo hidróxido sódico, ácidos orgánicos o sus anhídridos, especialmente ácido acético o anhídrido acético, ésteres de ácidos orgánicos, por ejemplo éster etílico del ácido acético, éster etílico del ácido acetoacético, éster metílico del ácido acetoacético, éster etílico del ácido benzoilacético, éster dietílico del ácido oxálico o éster butílico normal, secundario o isobutílico del ácido acético, alcoholes, hidrocarburos, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, tales como el orto-,meta- ó para-xilol, tolueno- benzol etílico, benzol orto-,meta- ó paradietílico, mesitileno, cumol, benzol n-propílico, benzol 1,2,3,4-ó 1,2,3,5-tetrametílico, benzol 1,2,3-ó 1,2,4-trimetílico, hidrocarburos alifáticos alifáticos ó ciclo-alifáticos



- cos, por ejemplo cicloheptano, hidrocarburos aromáticos nitrados, por ejemplo nitrobenzol ó orto-nitrotolueno, hidrocarburos aromáticos clorados, por ejemplo clorobenzol, orto-diclorobenzol, meta-diclorobenzol, benzol orto-,meta- ó para-cloroetílico, orto-, meta- ó para-clorotolueno, ortometa ó para-cloroxilol, éter, por ejemplo anisol ó dioxano, aminas aromáticas, por ejemplo anilina dimetílica, amidas de ácido, por ejemplo formamida dimetílica, así como sulfoxido dimetílico.

5. También se pueden emplear líquidos con puntos de ebullición inferiores a 100°C. En este caso se trabaja convenientemente en recipiente cerrado bajo presión. Además se puede efectuar también la modificación por ejemplo en 1-cloro-naftalina, orto-nitroanisol u otros líquidos con punto de ebullición superior a 230°C. Los mencionados líquidos se pueden emplear también en mezcla entre sí.

15. En lugar de la amida féilica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico se pueden calentar también sus sales, por ejemplo, su sal alcalina. Con ácido se puede obtener entonces la amida féilica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico.

20. El medio de transformación puede contener medios de dispersión y aceleradores de la transformación. Como aceleradores de la transformación actúan por ejemplo los fenoles en solución acuosa.

25. En los ejemplos siguientes significan las partes partes en peso. Las temperaturas están indi-

30.



288251
cadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

5. 130 partes de amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico de punto de fusión 155°, se calientan con 500 partes de agua en un autoclave en el plazo de 1 hora a 125° y se agita durante 2 horas a esta temperatura. Después de filtrar y secar se obtienen 128 partes de un producto con punto de fusión 155°C. Se obtiene en la forma α , contrario al compuesto de partida que es una mezcla de la forma α y β . La modificación α obtenida es consistente y no se transpone bajo el calor. Se moltura en la forma usual.
- 10.

Ejemplo 2

15. 1281 partes de una mezcla de las formas α y β de la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico con punto de fusión 155°, se disuelven en 2.000 partes de ácido acético a temperatura de ebullición.
20. Se deja enfriar, se filtra, se lava con agua y se seca.

- Se obtienen 1.006 partes de la modificación β resistente al calor, que funde a 157-159°. El producto se desmenuza mecánicamente en la forma usual.
25. Si se trata en la forma descrita en el ejemplo 1 entonces se mantiene invariable la modificación.

Ejemplo 3

30. 100 partes de una mezcla de forma α y β de la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico con punto de fusión 155° se calientan



28825

48 horas en un armario de secado, a 130°. Después de esto está terminada la transformación a la forma α . Esta tiene el mismo punto de fusión que el producto de partida.

5. Ejemplo 4

10. Simse calienta un preparado de colorante de dispersión que se obtuvo por molturación de 60 partes de una mezcla de la forma α y β de la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, 40 partes de sulfonato de lignina y 800 partes de agua, durante 7 horas a 95-100°, entonces se transforma en colorante en la forma α . El preparado obtenido se transforma nuevamente mediante molturación en un molino de bolas en una dispersión fina.

15. Ejemplo 5

20. Si amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico obtenida de 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfocloruro y anilina en medio acuoso a 95-100°C en presencia de carbonato cálcico se transforma con sosa caústica a 95° en la sal sódica, y ésta se dispersa y a continuación se precipita a igual temperatura mediante adición de ácido clorhídrico, entonces se obtiene igualmente la forma α unitaria que se seca y se moltura.

25. Ejemplos de teñido

Ejemplo A

30. 60 partes de una amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico presente en las formas α ó β se molturan con 40 partes de polvo de deslejado de celulosa sulfítica y 800 partes de

28825

22 MAR



- agua durante 48 horas en un molino de bolas. La pasta obtenida se seca mediante pulverización. 4 partes del preparado de teñido obtenido se amasan con poca agua. La suspensión obtenida se pasa a través de un
5. tamiz a un baño de teñido que contiene 0,5 g/l de sulfonato de alcohol laurílico. La proporción de flota es 1:40 pero se puede variar entre amplios márgenes. Ahora se agregan, en el baño, 100 partes de material de fibra de poliéster limpia, "Dacrom" (Marca registrada) a 40-50% se calienta lentamente y se
10. tiñe en presencia de 5 ml/l de una emulsión de un benzol clorificado en agua durante 1-2 horas a 95-100°. Las fibras teñidas de amarillo tirando a verde se enjuagan, saponifican, se vuelven a enjuagar y se secan.
15. Son sólidas a la luz, al teñido por encima, al lavado, al agua, al agua del mar, al sudor, a la sublimación, a la termofijación y al plisado. Además son igualadas y tienen la total intensidad de color.

En forma similar se pueden teñir fibras de otros materiales orgánicos hidrófobos de una dispersión acuosa bajo las condiciones usuales para el material en cuestión.

- Como materiales hidrófobos orgánicos se entienden ante todo los materiales de alta molecularidad, hidrófobos, totalmente sintéticos y semisintéticos, empleados por la industria textil, así por ejemplo los poliésteres lineales aromáticos, especialmente el polietileno-glicol, -teraftalato, las poliamidas sintéticas, por ejemplo el poli- ϵ -caprolactam ó
30. los policondensados de diamidas, especialmente diamina



hexametilénica, y los ácidos dicarbónicos, por ejemplo ácido adipínico ó sebacínico ó de ácido ω -aminoundecánico, además el acetato secundario de celulosa (acetato 2 $\frac{1}{2}$) ó el triacetato de celulosa.

5. Ejemplo B

60 partes del colorante resistente al calor obtenido según el ejemplo 1, 40 partes de dinaftilmetanodisulfoniato de sodio, 50 partes de sodio-sulfato cetílico y 50 partes de sulfato sódico anhidro se molturan durante 48 horas en un molino de bolas a un polvo fino.

A 8 partes del preparado de teñido obtenido en 1.000 partes de agua caliente de 40-50° se agregan 100 partes de material de poliéster limpio "Terilene" (marca registrada) y se calienta lentamente. Se tiñe aproximadamente durante 60 minutos bajo presión a 120-130° y después de enjuagar, saponificar, enjuagar y secar se obtiene un teñido añarillo con las mismas propiedades de solidez como indicadas en el ejemplo A.

15. Ejemplo C

37 partes del colorante resistente al calor obtenido según el ejemplo 1, 38 partes dinaftilmetanodisulfonato de sodio y 500 partes de agua se molturan durante 48 horas en un molino de bolas. La solución coloidal obtenida se mezcla con 25 partes de un producto de reacción de un mol. de butanol y 2-3 mol. de óxido etilénico y con 400 partes de celulosa carboximética al 6%. Esta pasta de estampación es muy adecuada para la estampación vigoureux sobre material



peinado de fibra de poliester "Diolen" (marca registrada). La estampación se efectúa con ayuda de dos cilindros (cobertura 78%) vaporizándose sin secado intermedio a 115-120°. Se obtienen estampaciones amarillas de buenas solidez.

5.

Ejemplo D

Una suspensión acuosa, finamente dispersa de 35 partes de colorante consistente al calor obtenido según el ejemplo 3, 35 partes de dinaftilmetanodisulfonato de sodio y 2 partes de alginato se mezclan con 100 partes de agua. Un tejido de poliester de trata al foulard con la flota obtenida a temperaturas entre 20 y 70°, se seca con aire de 60-100° y a continuación se trata con aire caliente de 180-220° durante 30-90 segundos. Entonces se enjuaga y saponifica. Se obtiene un tejido amarillo igualado con buenas propiedades de solidez.

10.

15.

En igual forma se puede teñir triacetato de celulosas, por ej. "Arnel" (Marca registrada).

20.

Ejemplo E

60 partes del colorante consistente al calor obtenido según el ejemplo 2 se molturan con 40 partes de polvo de deslejiado de celulosa sulfítica y 800 partes de agua en un molino de bolas durante 48 horas en mojado. La pasta obtenida se sefa mediante pulverización.

25.

4 partes del preparado de tejido obtenido se amasan con poca agua. La suspensión obtenida se agrega a través de un tamiz a un baño de teñido que contiene 1 g/l de una amida del ácido oleico y una dia-

30.



5. mina etilénica que está sustituida por restos alifáticos que contienen grupos sulfo o hidroxí. La proporción de la flota es 1:40. Se agregan ahora 100 partes de seda artificial de acetato 2½ a 20º en el baño, este se calienta en el plazo de 30 minutos a 82º y se tñe durante una hora a 82º. La seda artificial amarilla obtenida se enjuaga y se seca.

N O T A

10. 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 presentadas en Suiza con fechas 24 y 25 de mayo de 1962, bajo los números 6296/62 y 6343/62, 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: "Procedimiento para la obtención de la amida fenilica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, resistente al calor", caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º. "Procedimiento para la obtención de la amida fenilica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, resistente al calor", especialmente adecuado como colorante de dispersión, caracterizado por que la amida fenilica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, se calienta por debajo de su pun-
- 30.

288251



to de fusión a temperaturas comprendidas entre 90 y 150°C, hasta obtener su variedad β de valores de "d" 10,86 Å; 8,82 Å; 5,74 Å; 4,12 Å; 3,55 Å; 3,34 Å, a la variedad β , - de valores de "d" 12,01 Å; 6,92 Å; 4,76 Å; 4,41 Å; 3,87 Å; 3,14 Å, moliéndose a continuación hasta una finura de grano inferior a 10 μ , preferentemente entre 0,01 y 5 μ .

- 5.
- 2ª. "Procedimiento para la obtención de la amida fenólica del ácido 1-fenilamino-2-nitrobenzol-4-sulfónico, resistente al calor", tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.
- 10.

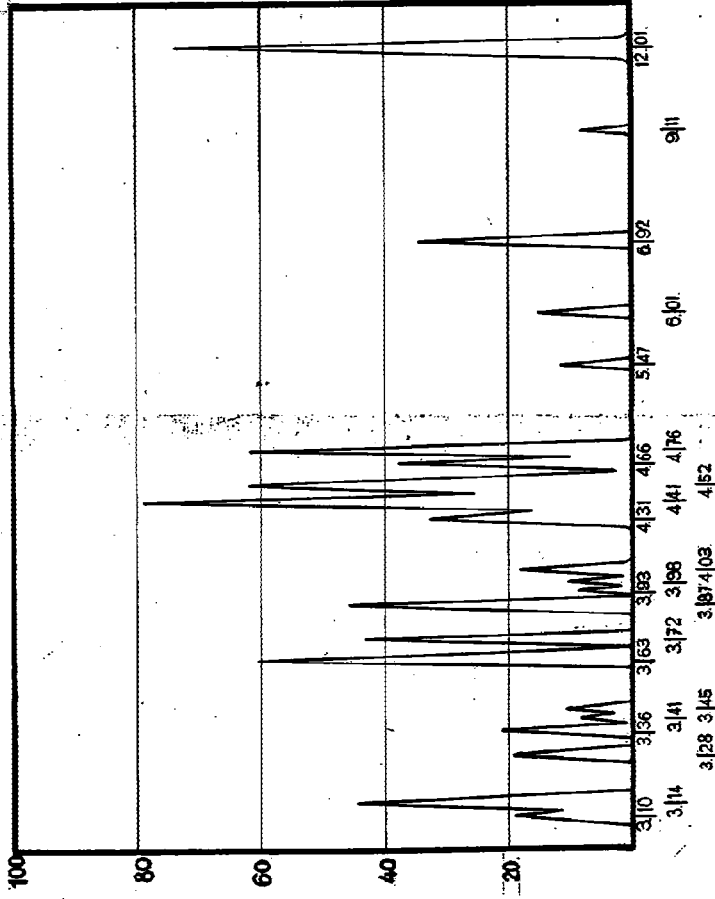
Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 22 MAY. 1963
SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
d.s.



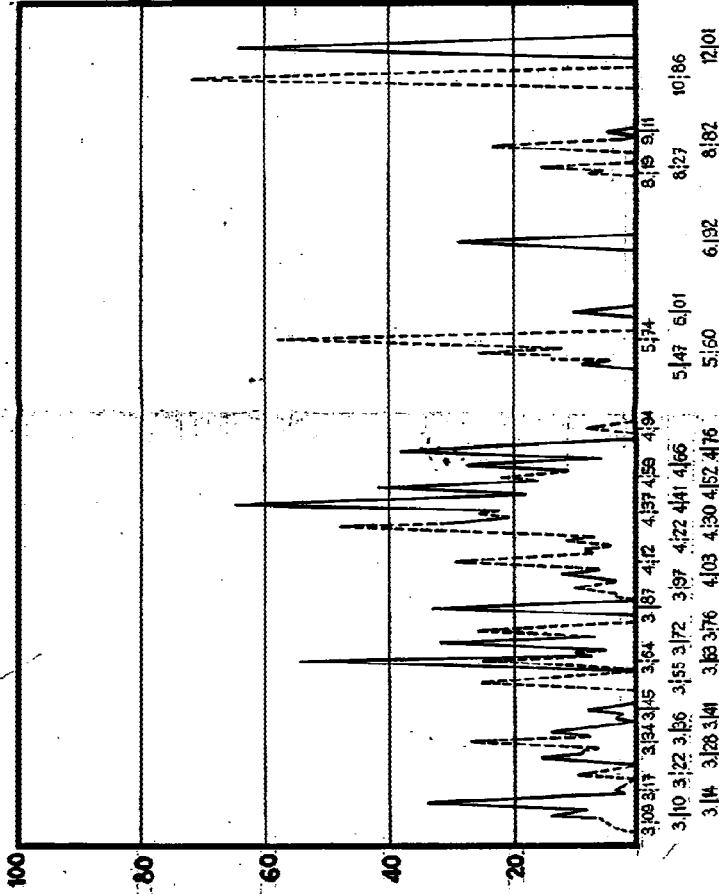
FIG. 2



288251

22011531
 MADRID, DE SANDOZ, A. 8.
 I. GUILERA, S. O. I. PROBYT

FIG. 3



288251



MADRID DE
 SANDOZ A.G.
 1968
 22 MAY 1968
 1. GOM...
 P.P.