

Case 5467/1+2/E



MAY. 1965

313610

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSANTES PARA LOS COLORANTES DIFICILMENTE SOLUBLES EN AGUA HASTA INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es el empleo, como dispersantes para colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua, de productos de condensación, provistos de grupos de ácido sulfónico, a base de compuestos de aralquilo reactivos y compuestos aromáticos que contienen por lo menos dos anillos hexagonales condensados.

Tales productos de condensación se preparan convenientemente por reacción de compuestos de aralquilo reactivos con ácidos sulfónicos aromáticos que contengan por lo menos dos anillos hexagonales condensados, en presencia de



ácido sulfúrico y a temperatura elevada.

- Ciertos productos de condensación del tipo indicado pueden prepararse también haciendo actuar primeramente un compuesto de aralquilo reactivo sobre un compuesto exento de grupos de ácido sulfónico y que contenga por lo menos dos anillos hexagonales condensados y sulfonando luego el producto obtenido de la condensación.
- 5.

- Los compuestos de aralquilo que sirven de materiales de partida para la preparación de los productos de condensación son preferentemente los de la serie bencénica. Entren en consideración, por ejemplo, los haluros de aralquilo, sobre todo los cloruros de aralquilo. Como ejemplos cabe citar el bromuro de bencilo, los cloruros de xileno y en particular el cloruro de bencilo. Merecen mención además como compuestos de aralquilo reactivos la benzoina y las benzoínas ulteriormente substituídas en los radicales fenílicos.
- 10.
- 15.

- Los compuestos aromáticos que contienen por lo menos dos anillos hexagonales condensados, requeridos igualmente como materiales de partida, pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos puros o hidrocarburos que presenten grupos de ácido sulfónico como únicos substituyentes ulteriores. Entren en consideración diversos sistemas cíclicos, a condición de que existen en la molécula por lo menos dos anillos hexagonales aromáticos condensados, lo cual es el caso, por ejemplo, para el acenafteno, el perileno, el pireno, el fenantreno y
- 20.
- 25.

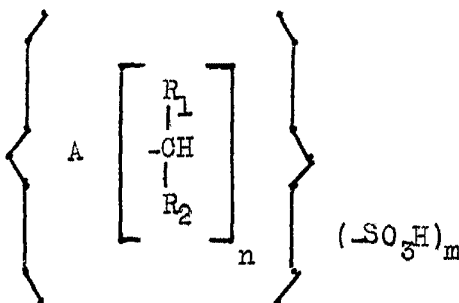
313610



el entraceno. Sumamente apta es la naftalina.

Por lo demás, los productos de condensación aquí utilizables corresponden preferentemente a la fórmula

5.



10.

donde

15. A significa el radical de un compuesto aromático que contiene por lo menos dos anillos hexagonales condensados,

R<sub>1</sub> significa un radical bencénico,

R<sub>2</sub> significa un átomo de hidrógeno o un radical benzoílo, eventualmente substituido con ulterioridad

m y n significan cada uno un número entero positivo;

20. n representa preferentemente 1 o 2, y también m es por lo general un número pequeño, como 1 o 2.

Los productos de condensación pueden emplearse, como se indica en la fórmula, en forma de los ácidos libres o en forma de sales solubles en agua, en particular sales 25. sódicas.

Pueden prepararse por ejemplo buenos agentes dis-



persantes para la finalidad aquí expuesta si se hace actuar, en la proporción molecular 1:1 a 2:1 y en presencia de agentes de acción condensante, benzoína sobre ácido naftalin-2-sulfónico obtenible por sulfonación de naftalina, tal como

5. está descrito en las patentes suizas 130.420 y 133.377.

Un dispersante de actividad sumamente buena para la finalidad aquí expuesta puede prepararse por sulfonación de naftalina en condiciones que den predominantemente ácido naftalin-2-sulfónico y reacción consecutiva con cloruro de

10. bencilo en la mezcla de sulfonación (véase la patente inglesa 240.318). Como se sabe, se origina predominantemente ácido naftalin-2-sulfónico cuando se trata naftalina a unos 170 a 180° C con ácido sulfúrico concentrado. El cloruro de bencilo se añade luego convenientemente a la mezcla a unos 120

15. a 130°C, después de terminada la sulfonación, y se da fin a la reacción (fin que se conoce en que cesa el desprendimiento de gas clorhídrico) a dicha temperatura o a temperatura todavía más alta.

En concepto de colorantes difícilmente solubles

20. en agua hasta insolubles en agua entran en consideración, por ejemplo, los colorantes de tina y en particular los colorantes de dispersión. Por lo demás, los colorantes pueden pertenecer a diversas clases, y cabe mencionar especialmente los colorantes metínicos, las antroquinonas, los colorantes

25. nitrosos y los colorantes azoicos.



- Conforme al invento, los productos de condensación de la composición indicada al principio pueden emplearse en todos los casos en que colorantes difícilmente solubles hasta insolubles deben ser convertidos en dispersiones acuosas finas. Así, por ejemplo, con colorantes de tina pueden prepararse dispersiones que luego, por ejemplo, se aplican y se tinan por los métodos usuales sobre los géneros textiles, preferentemente las fibras de celulosa. Dichos productos de condensación son aptos, además, para la preparación de dispersiones acuosas de pigmentos.
- 5.
- 10.

- Pero sobre todo resultan valiosos para teñir con colorantes de dispersión. Como materiales fibrosos que pueden teñirse con colorantes de dispersión cabe mencionar las fibras de acetato de celulosa, inclusive las fibras de triacetato; las fibras de poliamida, por ejemplo las de epsilon-caprolactamo, las de ácido adípico y hexametildiamina y los de ácido aminoundecánico; las fibras de poliacrilonitrilo; y, sobre todo, las fibras de poliéster, en particular las de éster glicólico de ácido politereftálico.
- 15.

- Los productos de condensación pueden añadirse, por ejemplo, a los baños tintóreos y a las pastas de estampar que sirven para teñir o estampar de la manera ordinaria los citados materiales fibrosos con colorantes de dispersión. Así es posible aplicar, de conveniencia en operación continua, una preparación acuosa que contenga un colorante de dispersión y un producto de condensación utilizable conforme a es-
- 20.
- 25.



te invento al material fibroso (por ejemplo, tejido de fibras de poliéster) y, después del secado, someter durante breve tiempo el material así cargado a temperatura elevada, por ejemplo de unos 200°C.

5. Sumamente ventajosos resultan los productos de condensación de la composición indicada en el llamado "teñido a temperatura elevada" de fibras de poliéster con colorantes de dispersión. En este método tintóreo se actúa en recipiente cerrado, bajo presión y a temperaturas superiores a
10. 100°C, por ejemplo entre 110 y 140° C. Para poder mantener lo más pequeños que sea posible los recipientes de presión, se actúa en general con baño relativamente breve. Por lo general, el material que se ha de teñir, que puede hallarse, por ejemplo, en forma de material suelto, de madeja, en
15. pieza o en forma de bobinas, descansa en el aparato de tintación y el baño circula a través del material. Para ello es importante, no solo que exista al principio una fina dispersión del colorante, sino que el grado de dispersión se mantenga también durante toda la operación tintórea. Ciertos
20. colorantes de dispersión tienden, en las condiciones del teñido a temperatura elevada, a pasar a una forma menos fina. La consecuencia de ello es que el colorante no prende ya en las fibras y se deposita en la superficie del material que se ha de teñir. Estas precipitaciones de colorante se evitan
25. sumamente bien con los productos de condensación utilizables según este invento.



- Para la dispersión de los colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua se emplea, por ejemplo, de 50 a 500% de producto de condensación, respecto a la cantidad de colorante. Se pueden elaborar el colorante y el producto de condensación formando un preparado estable, que puede hallarse en forma anhidra o acuosa, por ejemplo de pasta. Pero también es posible emplear para la tinción colorantes mezclados con otros agentes de dispersión, si se añaden a estos preparados, por ejemplo al componer el baño tintóreo, los productos de condensación utilizables según este invento. En el primer caso se originan nuevas preparaciones de colorantes, que se caracterizan por contener, en distribución fina, preferentemente en dispección acuosa:
- 5. a) colorantes difícilmente solubles en agua hasta insoluble en agua, aptos para teñir fibras textiles por el procedimiento de la dispersión, y
  - 10. b) productos de condensación, provistos de grupos de ácido sulfónico, a base de compuestos de aralquilo reactivos y compuestos aromáticos que
  - 15. contienen por lo menos dos anillos hexagonales condensados.
  - 20.

En los ejemplos que sigue, igual que en la descripción que antecede, cuando no se indica otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso.

25.

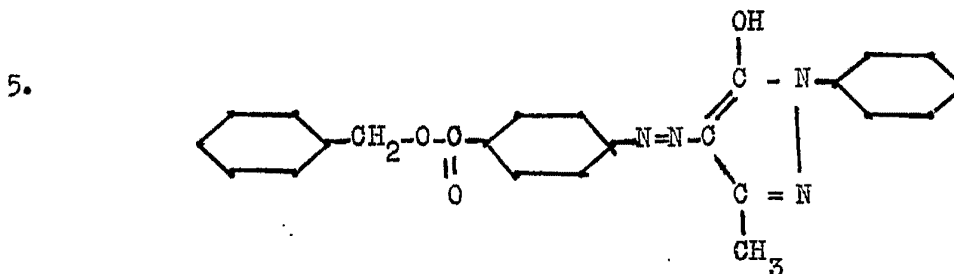
313610

37 M



EJEMPLO 1

En un molino de bolas, se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante: de la fórmula



10. con 1,5 partes de sodio 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, hasta formar una papilla con un contenido de colorantes del 10%.

15. 60 partes de este preparado colorante y 2 partes de sodio 1-metil-2-heptadecilbencimidazol-sulfónico se agitan con 2000 partes de agua. Se añaden 7 partes de un producto de condensación obtenido a base de ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo. Por dilución con agua, se prepara con ello un baño tintóreo de 7000 partes. El pH se ajusta a 5-6 con ácido acético.

20. En este bato se introducen a 50°C 300 partes de un tejido purificado de fibra de poliéster. Se aumenta

313610



la temperatura hasta 120-130° C en media hora y se tinte durante 1 hora en un aparato de circulación cerrado, a la temperatura citada. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilla de muy buena solidez al frote.

5. Si se actúa igual en todo, pero sin adición del producto de condensación, se obtiene una tintura desigual y sin solidez al frote y una gran parte del colorante se segrega en copos. El producto de condensación impide la aglomeración del colorante, de modo que el material fibroso está exento de sedimentaciones de colorante.
- 10.

El producto de condensación citado antes puede prepararse como sigue:

- A 160° C, se incorporan a 100 partes de naftalina 120 partes de ácido sulfúrico puro, al 95%, y se mantiene la mezcla a 170-180° C durante 7 a 8 horas, o sea hasta que una muestra se disuelve en agua límpidamente. Después de dejar enfriar hasta 120° C, se hacen afluir despacio 100 partes de cloruro de bencilo. Se aumenta la temperatura, al principio hasta 130° C y, cuando ya no se desprende más gas
15. clorhídrico, hasta 170° C y a continuación se mantiene durante 15 minutos la temperatura de 170° C. Después de dejar enfriar hasta 130° C, se vierte la mezcla reaccional en 500 partes de mezcla de agua y hielo, se la neutraliza con hidróxido cálcico, para lo cual se requieren unas 80 partes, se
20. filtra y se lava con un poco de agua. El filtrado se trata
- 25.

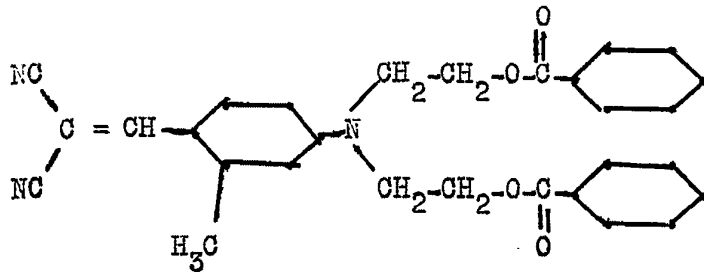


con carbonato sódico hasta que ya no se produce ninguna precipitación más (alrededor de 130 partes). Luego se filtra y se concentra el filtrado hasta sequedad. Se obtienen alrededor de 210 partes de producto de condensación soluble en agua.

5. EJEMPLO 2

Si, procediendo por el método que se ha descrito en el ejemplo 1, se tifican 300 partes de fibra de poliéster con 45 partes de una papilla al 10% del colorante de la fórmula

10.



15. con la adición del producto de condensación descrito en el ejemplo 1 se obtiene también una tintura igual y sólida al frote, mientras que sin dicha adición el colorante flo-cula en parte en el baño tintóreo y se deposita en esta forma sobre la superficie de las fibras.

313610



El producto de condensación puede emplearse también en el molino de bolas, en lugar del sodio 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, para la dispersión acuosa del colorante. De este modo se obtiene una papilla que tiñe perfectamente los géneros de fibra de poliéster, sobre todo cuando se actúa en presencia de una pequeña cantidad de un bencimidazol sulfonado, substituído en posición 2 por un radical alquílico de cadena larga.

### EJEMPLO 3

10. Se procede como en el ejemplo 1, pero en lugar del producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo, se agrega la misma cantidad de producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y benzoína y se tiñe de la manera indicada. Se obtiene una tintura de muy buena solidez al frote.

El producto de condensación citado antes se prepara del modo siguiente:

20. Se mantiene a 160° C durante unas 7 horas una mezcla de 65 partes de naftalina y 130 partes de ácido sulfúrico puro, al 95%. Después de dejar enfriar, se añaden despacio 300 partes de ácido sulfúrico y, en el curso de unos 15 minutos, se agregan 106 partes de benzoína agitando bien y a temperatura de 40 a 50°. Se aumenta despacio la temperatura hasta 80° C y se la mantiene durante 8 horas entre 80

313612

07.12.14



y 90° C. Se vierte la mezcla reaccional en 3000 partes de agua, se disuelve el producto a 80° C, se separan por filtración los residuos insolubles, se precipita con 200 partes de cloruro sódico, se filtra por succión y se seca. Para el uso, 5. el producto así obtenido se disuelve convenientemente en agua caliente, se neutraliza y luego se añade al baño tintóreo.

EJEMPLO 4

10. Tiniendo conforme al ejemplo 2, se añade, en lugar del producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo, la misma cantidad del producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y benzoína. Se obtiene una tintura de muy buena solidez al frote.

EJEMPLO 5

15. Se procede como en el ejemplo 1, pero en lugar del producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo, se añade la misma cantidad del producto de condensación de ácido fenantrensulfónico y cloruro de benzoílo y se tiñe de la manera indicada, se obtiene una tintura de muy buena solidez al frote. 20.

El producto de condensación citado antes de prepararse como sigue:



- Se calienta despacio hasta 110° C una mezcla de 140 partes de fenantreno y 1000 partes de ácido sulfúrico al 90% y se la mantiene durante unas 2 horas a temperatura de 110 a 120° C. En el curso de 1 hora, se hacen afluir 100
5. partes de cloruro de bencilo. Se aumenta despacio la temperatura hasta 170° C y se la mantiene a este nivel durante 15 minutos. Después de dejar enfriar la mezcla reaccional, se la vierte en 600 partes de mezcla de hielo y agua, se la neutraliza con hidróxido cálcico, para lo cual se requieren
10. unas 620 partes, se la separa por filtración y se lava el residuo con un poco de agua caliente. Se trata el filtrado con 1100 partes de solución al 10% de carbonato sódico y luego se filtra y se concentra el filtrado hasta sequedad. Se obtienen unas 275 partes de producto de condensación so-
15. luble en agua.

E J E M P L O 6

- Se procede como en el ejemplo 1, pero en lugar del producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y cloruro de bencilo, se agrega la misma cantidad del produc-
20. to de condensación de ácido 1-metilnaftalin-sulfónico y cloruro de bencilo y se tinte de la manera indicada. Se obtiene una tintura de buena solidez al frote.

El producto de condensación citado antes se pre-

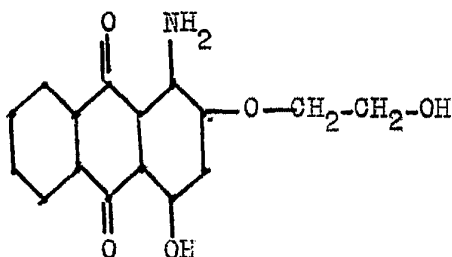


para a base de 110 partes de 1-metilnaftalina, procediendo como se ha indicado en el ejemplo 1.

E J E M P L O 7

Si se tiñen, por el método operatorio que se ha descrito en el ejemplo 1, 500 partes de fibras de poliéster con 40 partes de una papilla al 10% del colorante de la fórmula

10.



se obtiene, con adición del producto de condensación expuesto en el ejemplo 1, una tintura rosa sólida al frote.

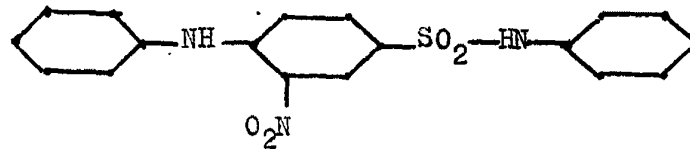
15. E J E M P L O 8

Si se tiñen, por el método operatorio que se ha expuesto en el ejemplo 1, 500 partes de fibras de poliéster con 100 partes de una papilla al 10% del colorante de la fórmula



313610

mula



5. se obtiene, con la adición del producto de condensación que se ha descrito en el ejemplo 1, una tintura amarilla sólida al frote.

E J E M P L O 9

- Al baño tintóreo que se ha descrito en el ejemplo
10. l se añaden 35 volúmenes de una mezcla de 78 partes de o-diclorobenceno, 20 partes de ácido butilnaftalinsulfónico, parcialmente neutralizado, y 2 partes de amoníaco concentrado. Se introducen en este baño a 30° C, 300 partes de un tejido de poliéster, purificado, se aumenta la temperatura en media
15. hora hasta 100°C y se tiñe una hora en un aparato de circulación cerrado, a la citada temperatura. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilla, de muy buena solidez al frote.

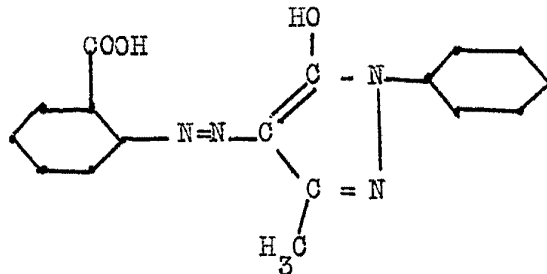
313610



E J E M P L O 10

Se obtiene una mezcla de  
25 partes del colorante complejo crómico 1:2 del  
colorante monoazoico de la fórmula

5.



10.

50 partes de tiodiglicol

50 partes de tiourea

235 partes de agua y

30 partes del producto de condensación a base de  
ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo

15. y se la agita en

550 partes de espesamiento de goma cristal 1:2

después de lo cual se añaden

30 partes de solución de tartrato amónico al 33%.

Con la pasta de estampar así obtenida, se estan-

20. pa un tejido de poliámda. Después de la estampación, se se-

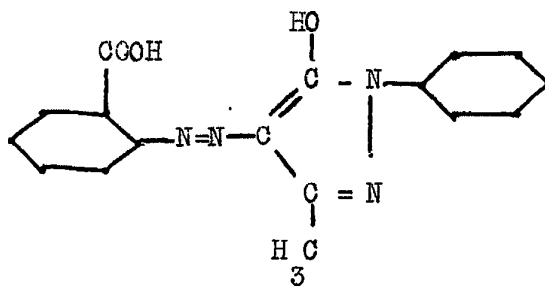


- ca el tejido y a continuación se le vaporiza durante 20 minutos sin sobrepresión. Se obtiene un estampado amarillo uniforme, bien penetrado hasta el reverso del tejido. Si se actúa en las mismas condiciones, pero en ausencia del producto de condensación, se obtiene una pasta mal dispersa y más grosera y un estampado irregular, jaspeado y superficial.
- 5.

EJEMPLO 11

50 partes del complejo crómico 1:2 del colorante monoazoico de la fórmula

10.



15. se agitan uniformemente, con adición de 50 partes del producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y cloruro de bencilo (preparado según el ejemplo 1), en 200 partes de ácido acético al 80%. Se concentra la mezcla en vacío hasta sequedad, para que desaparezca el olor del ácido acético.
20. co. Luego, con una muestra de ella, se efectua el siguiente

313610



- ensayo de filtración: Se deslien en 200cc de agua fría 2 g del preparado de colorante. Se agita la mezcla durante 3 minutos a gran número de revoluciones. Luego se la filtra en vacío a través de un papel de filtro de 7 cm de diámetro
5. (número 1450 CV, de Carl Schleicher & Schüll). Cuando ya no hay más líquido en el filtro, se enjuaga con 50 cc de agua. En el filtro no queda ningún residuo. Si se procede de la misma manera, pero empleando sodio dinaftil-(1,1')-metan-2,2'-disulfónico, se obtiene mucho residuo en el filtro.
  10. Con este preparado colorante pueden teñirse las fibras de poliamida por los métodos tintóreos aptos para los complejos crómicos 1:2 solubles en agua.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms: 7135/64 del 1 de Junio de 1964, 11399/64 del 1 de Septiembre de 1964, de 3 de Mayo de 1965, existiendo en ellas 5, unidad de invención.

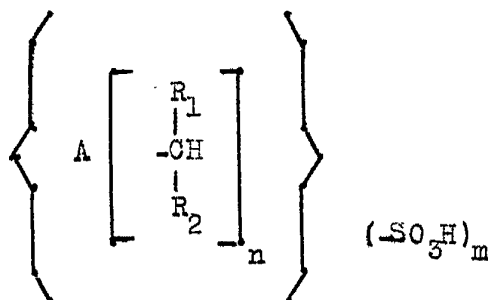
1. Procedimiento para la preparación de dispersantes para los colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua, caracterizado por el empleo de productos de condensación, provistos de grupos de ácido sulfónico, a base de compuestos de aralquilo reactivos y compuestos hexagonales condensados.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de productos de condensación de la fórmula

313610



5.



donde

A significa el radical de un compuesto aromático que contiene por lo menos dos anillos hexagonales condensados,

$R_1$  significa un radical bencénico,

10.  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno o un radical benzoílo, eventualmente substituído con ulterioridad, y

m y n significan cada uno un número entero positivo,

o de las sales de ácido sulfónico, solubles en agua, de esta fórmula.

15. 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, caracterizado por el empleo de productos de condensación obtenidos a base de compuestos de naftalina, y en particular de ácidos naftansulfónicos.

20. 4. Procedimiento como se define en la reivindicación 3 caracterizado por el empleo de productos de condensación obtenidos por sulfonación de naftalina en condiciones que dan predominantemente ácido naftalin-2-sulfónico y reacción consecutiva con



313610

benzoína en la mezcla de sulfonación.

5. Procedimiento como se define en la reivindicación 3 caracterizado por el empleo de productos de condensación obtenidos a base de haluros de bencilo, y en particular del cloruro de bencilo.
6. Procedimiento como se define en la reivindicación 3 caracterizado por el empleo de productos de condensación obtenidos por sulfonación de naftalina en condiciones que dan predominantemente ácido naftalin-2-sulfónico y reacción consecutiva con cloruro de bencilo en la mezcla de sulfonación.
7. Procedimiento, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el empleo de los productos de condensación antes definidos como dispersantes para colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua, en la tinción de fibras de poliéster a temperaturas que sobrepasan los 100°C.
8. Procedimiento, según lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por realizarse preparaciones de colorante que contienen en distribución fina, y preferentemente en dispersión acuosa,
  - a) colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua, aptos para teñir fibras textiles por el procedimiento de dispersión, y



313610

b) productos de condensación provistos de ácido sulfónico, a base de compuestos de aralquilo reactivos y compuestos aromáticos que contienen por lo menos dos anillos hexagonales condensados.

5. 9. Procedimiento para la preparación de dispersantes para los colorantes difícilmente solubles en agua hasta insolubles en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de Mayo de 1965

p.a.

JANNE ROBERTA

*[Handwritten signature]*