

388057

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3144/I.
1050/Dr. Zg/K1.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE E 09
SUBCLASE B

Memoria Descriptiva

sobre:

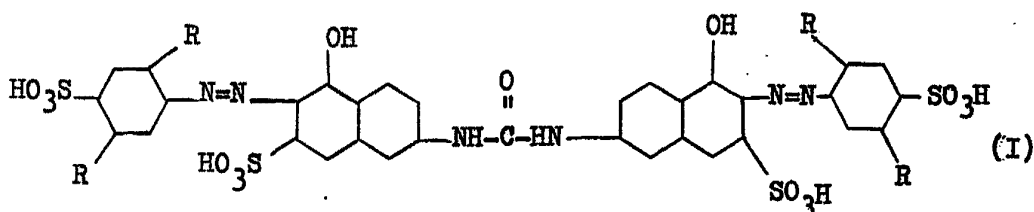
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DIAZOICOS

=====

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

=====

El objeto de la invención es un procedimiento
para preparar colorantes diazóticos de fórmula:

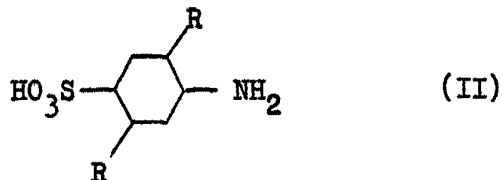




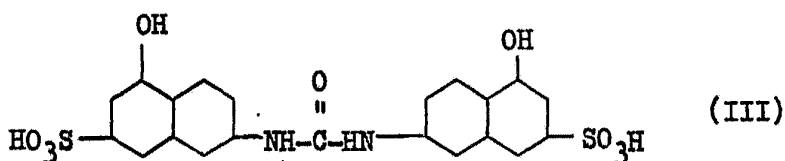
en la que R significa, en cada caso, un resto tanto alquilo cuanto alcoxi, que puede estar sustituido.

Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener si 2 moles del compuesto diazónico de una amina de fórmula:

5.



se copulan con 1 mol de un componente de copulación de fórmula:

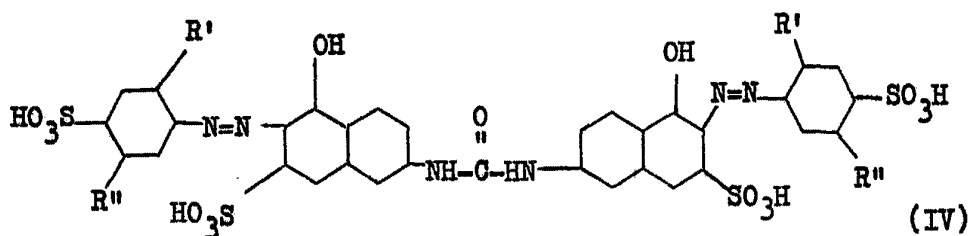


10.

Ventajosamente se preparan los colorantes diazónicos de fórmula (I) en donde R significa, en cada caso, un resto alquilo de bajo peso molecular, por ejemplo, con 1 a 6 y, preferentemente, 1 a 4 átomos de carbono. Colorantes disazónicos especialmente buenos son aquellos en los cuales R se elige de entre metilo y etilo, así como en los que uno de los R se elige de entre metilo o etilo, y el otro R se elige de entre metoxi y etoxi.

15.

Colorantes igual de buenos corresponden a la fórmula:



donde R' se elige de entre metilo, etilo, metoxi y etoxi y R''



se elige de entre metilo y etilo.

5. Los restos alquilo pueden estar sustituido por hidroxilo, halógeno, ciano así como por un resto arílico. En este último de los casos el resto alquilo significa por lo tanto un resto aralquilo. Los restos arilo son principalmente los restos fenilo.

Un grupo acilo representa ventajosamente tanto un grupo carbonilo cuanto sulfonilo sustituido, por ejemplo, un grupo acetilo así como propionilo.

10. Halógeno significa tanto bromo, cuanto fluor, especialmente sin embargo un átomo de cloro.

Los restos alcoxi contienen, en la mayoría de los casos, 1, 2 y 4, átomos de carbono y representan por lo tanto, un resto elegido de entre metoxi, etoxi y propoxi.

15. La copulación se puede realizar según métodos en sí conocidos, por ejemplo, en medio acuoso, ácido, en caso dado con tampón, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico, a temperaturas tanto alrededor de Cero grados cuanto a temperatura ambiente así como a temperatura moderadamente elevada.

20. Los colorantes de fórmula (I) son excelentemente adecuados para la obtención de papel tanto encolado cuanto sin encolar, teñido en masa. Pero también se puede teñir el papel como tal, es decir, las hojas de papel directamente con los colorantes de fórmula (I). Los colorantes se pueden emplear para el teñido del papel directamente como polvo, en forma granulada, y en una solución. Los colorantes de fórmula (I) se destacan en comparación con los productos comerciales estructuralmente similares por ejemplo, el colorante (a), debido a que no ensucia el agua residual al teñir el papel, es
- 25.
- 30.



- decir, el agua residual es incolora, lo que, bajo el actual ensuciamiento de las aguas residuales, representa una gran ventaja; además, al teñir papel no se presentan pérdidas de colorante, es decir, los colorantes penetran cuantitativamente en el papel. Además con los colorantes se puede teñir directamente el papel, se pueden adicionar directamente a la masa de papel sin que éstos se hayan de disolver, por ejemplo, en agua. Tampoco cuando se emplean directamente como polvo se presenta una disminución del brillo o del rendimiento del colorante. Además, los colorantes no se mezclan, no tifican el papel por ambos lados y no son sensibles al pH.

- 5.
- 10.
- Con los colorantes se puede teñir el papel según los métodos usuales, es decir, por ejemplo, tanto a temperatura ambiente cuanto a temperaturas más elevadas, en las cuales el papel no sufre daño alguno, ventajosamente en medio acuoso ácido y básico.

- 15.
- Los teñidos de papel obtenidos son brillantes y excelentemente sólidos y en especial muy sólidos al mojado. La solidez a la luz es buena. Después de una larga exposición se varía la tonalidad tono por tono. Los teñidos de papel son muy sólidos al mojado, es decir sólidos al agua, a la leche, a las bebidas alcohólicas, zumos de frutas y aguas minerales. Los teñidos se pueden blanquear tanto oxidativa como también reductivamente, lo que es muy importante para el aprovechamiento del papel de desecho y del papel viejo.

- 20.
- 25.
- Los colorantes de fórmula (I) se pueden transformar ventajosamente en preparados de colorante sólidos, concentrados. Son adecuados los preparados de colorante sólidos, granulados, que contienen

- 30.
- a) un colorante de fórmula (I) y



b) como máximo, un 50 % de una sal disasociadora en agua, siendo el tamaño de partículas del preparado colorante, en promedio, de 20μ como mínimo.

5.

Ventajosamente se emplea de un 5 a un 50 % de una sal.

El tamaño de partícula del preparado de colorante puede ascender de 20μ a unos 500μ , o bien de 20μ a 300μ , pero ventajosamente, sin embargo, a 20μ a 200μ .

10.

Los preparados de colorante granulados pueden contener adyuvantes, por ejemplo, agentes auxiliares estabilizadores, tales como amidas, por ejemplo, carboxilamidas, tales como urea y dextrina.

15.

Disolviendo los preparados de colorante granulados en agua se pueden preparar también baños de teñido, de impregnación o pastas de estampación para teñir, impregnar o estampar materiales textiles.

20.

Los colorantes de fórmula (I) son también adecuados para teñir papel empleándose en forma de soluciones concentradas de colorante. Tales soluciones de colorante se pueden obtener disolviendo un preparado de colorante granulado en agua, conteniendo el preparado de colorante

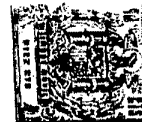
a) un colorante de fórmula (I) y

25.

b) como máximo, un 50 % de una sal disociadora en agua, siendo el tamaño de las partículas del preparado de colorante, en promedio, de 20μ como mínimo.

30.

Como sales disociadoras en agua entran en consideración, en primer lugar, las sales neutras de los metales alcalinos, preferentemente NaCl, KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 y NaPO_3 . Las sales de reacción alcalina, tales como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{P}_7^-$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7^-$ se pueden emplear, por ejemplo, para



el teñido de papel con determinados preparados de colorante.

Generalmente se emplean, sin embargo, las sales de reacción tanto alcalina cuanto ácida solo en cantidades más pequeñas, por ejemplo, como agentes de ajuste, además de las sales neutras.

5.

Los preparados de colorante se pueden obtener, por ejemplo, suspendiendo el colorante de fórmula (I), que contiene la o las sales y en caso dado uno o varios agentes de ajuste, en una cantidad de dos a diez, preferentemente en una cantidad de dos a cinco veces de agua, homogenizando la suspensión y a continuación pulverizando. Los preparados de colorante se obtienen en forma de gránulos, que se disuelven muy rápidamente en agua y forman poco polvo. En comparación con los preparados pulverulentos, hasta ahora empleados, poseen éstos la ventaja de una mejor humectabilidad y una mayor solubilidad en agua. Por lo tanto se pueden preparar con ellos soluciones más concentradas.

10.

15.

Además, originan gastos de transporte más reducidos y son más adecuados para el procedimiento de adición en seco al teñir el papel.

20.

Los colorantes de fórmula (I) se pueden transformar también ventajosamente en preparados líquidos concentrados. Estos preparados líquidos contienen, por parte en peso de un colorante disazóico de fórmula (I) de 1 a 8 partes en peso de agua y de 0,5 a 5 partes en peso de una amida, preferentemente, de un carboxilamida, por ejemplo, urea y sus derivados, por ejemplo, compuestos de alquilurea, en caso dado sustituidos, las formamidas, por ejemplo, las alquilformamidas, acetamidas, etc. También las amidas de ácido sulfónico son adecuadas para la obtención de estos preparados.

25.

30.



También se pueden emplear mezclas de amidas.

5. Estos preparados líquidos se pueden obtener mezclando y, en caso dado, calentando brevemente los componentes mencionados y pueden contener otros adyuvantes, por ejemplo, agentes auxiliares para el tñido, tales como agentes auxiliares para la estabilización del pH así como agentes de dispersión.

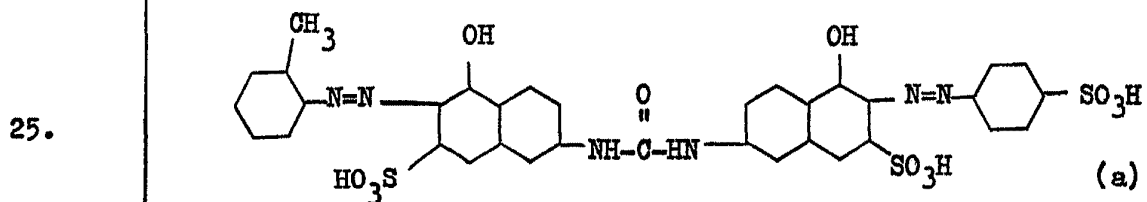
10. Los preparados líquidos se pueden emplear tanto como verdaderas soluciones cuanto como dispersiones, en caso dado después de diluir con agua, para el tñido del papel, pudiéndose tñir el papel tanto mediante aplicación cuanto mediante inmersión. Además, con ellas se pueden tñir, impregnar y estampar también celulosa natural y regenerada.

15. Los preparados así obtenidos tienen la ventaja de un simple manejo y manipulación. La molesta formación de polvo al pasar los polvos de colorante queda suprimida.

20. Además son adecuados para un proceso de tñido continuo. Los preparados se pueden almacenar durante varios meses a temperatura ambiente. No son sensibles a las heladas y además insensibles a los ataques por hongos.

Para tñir el papel con estos preparados granulados sólidos y los preparados líquidos valen en forma correspondiente las propiedades arriba indicadas.

El colorante de fórmula:



ya es conocido para tñir el papel por el Colour Index, CI

388057



Direct Red 62.

5. Es sorprendente que los colorantes de fórmula (I), asimismo sobre tejidos sobre el papel, dan tejidos más puros y brillantes. En comparación con el colorante (a) los colorantes de fórmula (I) tienen adicionalmente la ventaja de que se pueden preparar soluciones más concentradas y, por lo tanto, se puede teñir mejor el papel en forma continua.

10. En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso y los porcentos porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

EJEMPLO 1

15. 40,5 partes de ácido 1-amino-2,5-dimetilbenceno-4-sulfónico se disuelven en 400 partes de agua con adición de solución acuosa de hidróxido sódico. Después de agregar 14 partes de nitrito sódico se vierte la solución en una mezcla compuesta de 50 partes de ácido clorhídrico al 30 % e hielo.

20. La suspensión diazónica obtenida se vierte lentamente a una suspensión compuesta de 50 partes de la sal disódica de 5,5'-dihidroxi-7,7'-disulfo-2,2'-dinaftilurea, 20 partes de bicarbonato sódico y 300 partes de agua. Mediante adición de hielo se mantiene la temperatura por debajo de 10°. Se obtiene una solución teñida rojo oscuro. El colorante diazónico obtenido se precipita a 40-50° mediante adición de 300 partes de cloruro sódico y se separa por filtración.

25. La pasta de colorante así obtenida se puede emplear directamente para la obtención de los preparados colorantes descritos en los ejemplos 4 y 5. Secando se obtiene un polvo rojo que se disuelve en agua con color rojo y tiñe el papel en brillantes tonalidades rojo escarlata.

30. EJEMPLO 2



5. 40,5 partes de ácido 1-amino-2,5-dimetil-benceno-4-sulfónico se agitan en 400 partes de agua y se mezcla con 25 partes de ácido clorhídrico al 30 %. Después de agregar hielo se vierte a 5-10° una solución de 14 partes de nitrito sódico en 70 partes de agua.

10. A continuación se agregan 50 partes de 5,5'-dihidroxi-7,7'-disulfo-2,2'-dinaftilurea, a una temperatura de 10° se ajusta el pH de la mezcla de copulación mediante adición de una solución al 20 % de acetato sódico a 4,5 - 5,0 y este valor se mantiene hasta que haya terminado la formación del colorante.

15. Para separar el colorante desazóico formado se calienta a 90° y se introduce cloruro sódico. Después de enfriar se separa el colorante por filtración y se lava con solución acuosa concentrada de sal común.

EJEMPLO 3

20. A 700 partes de una solución acuosa al 25 % de cloruro sódico se agregan bajo agitación, consecutivamente, 15 partes de ácido clorhídrico al 30 %, 42 partes de ácido 1-amino-2,5-dimetilbenceno-4-sulfónico, 50 partes de 5,5'-dihidroxi-7,7'-disulfo-2,2'-dinaftilurea y 50 partes de acetato sódico cristalizado. Enfriando con hielo se agregan en porciones, 14,5 partes de nitrito sódico y la mezcla de reacción se agita durante varias horas a 10-20° hasta que haya terminado la formación del colorante.

25. El colorante disazóico presente en forma de suspensión se separa por filtración y se lava con solución acuosa concentrada de cloruro sódico.

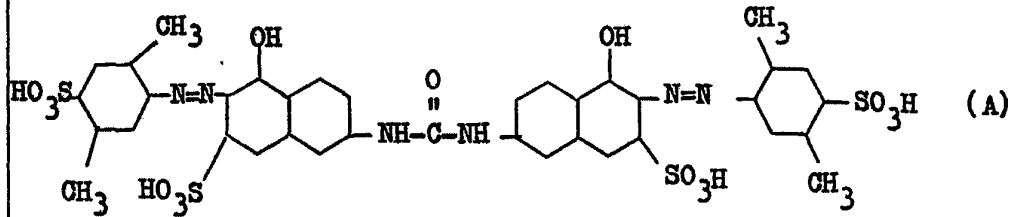
EJEMPLO 4

30. 65 partes de la sal tetrasódica del colorante de



Fórmula:

388057



5. se introducen en forma de la pasta de colorante obtenida según los ejemplos 1 a 3 a temperatura ambiente en una solución de 35 partes de sulfato sódico anhidro y 300 partes de agua y se agita a una dispersión homogénea. Mediante secado por pulverización de esta dispersión se obtienen gránulos rojos con un tamaño de partícula, en promedio, de 80 μ , que se disuelven muy bien en agua y tiñen tanto el papel cuanto el algodón en tonalidades puras, rojo escarlata.

EJEMPLO 5

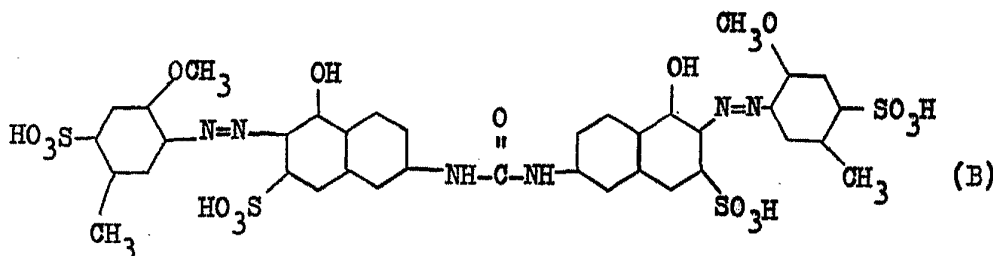
10. 100 partes de la sal tetrasódica del colorante del ejemplo 1 se introducen en forma de la pasta de colorante obtenida según los ejemplos 1 a 3, en una solución compuesta de 35 partes de sulfato sódico anhidro y 200 partes de urea y 500 partes de agua y se agita en forma homogénea. Mediante calentamiento a 50° se disuelve el colorante. Después de filtrar hasta estar clara se ajusta la solución con agua a 1000 partes. La solución de colorante obtenida se mantiene durante varios meses a temperatura ambiente y sirve para teñir materiales de celulosa y para teñir papel en unas tonalidades escarlatas vivas.

EJEMPLO 6

20. 43,4 partes de ácido 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno-4-sulfónico se disuelven en 500 partes de agua bajo adición de solución acuosa de hidróxido sódico. Después de agregar 14



- partes de nitrito sódico se vierte la solución en una mezcla compuesta de 50 partes de ácido clorhídrico al 30 % e hielo. La suspensión diazónica obtenida se vierte lentamente a una suspensión compuesta de 50 partes de la sal disódica de 5,5'-dihidroxi-7,7'-disulfo-2,2'-dinaftilurea y 20 partes de bicarbonato sódico en 300 partes de agua. Mediante adición de hielo se mantiene la temperatura por debajo de 10°. El colorante disazónico formado, de fórmula:



10. se precipita a 40-50° mediante adición de 200 partes de cloruro sódico y se separa por filtración.

El colorante así obtenido tinte el papel en brillantes tonalidades rojas, tirando a azul. Se puede transformar en un granulado según las indicaciones en el ejemplo 4 teniendo éste un tamaño de partículas, en promedio, de 90 μ .

15.

EJEMPLO 7

Empleando en lugar de las 40,5 partes de ácido 1-amino-2,5-dimetilbenceno-4-sulfónico en el ejemplo 1 una cantidad equivalente de ácido 1-amino-2,5-diethylbenceno-4-sulfónico y procediendo por lo demás según las indicaciones en el ejemplo 1 se obtiene un colorante similar de bueno.

20.

Instrucciones de tefido A

En un molino de bolas se molturan 70 partes de celulosa sulfítica (de madera de pino), químicamente blanqueada, y 30 partes de celulosa sulfítica (de madera de abedul), qui-

25.



micamente blanqueada, en 2000 partes de agua. En esta masa se esparcen 0,2 partes del preparado del colorante gramulado descrito en el ejemplo 4. Después de mezclar durante 20 minutos se fabrica papel con esta masa. El papel absorbente, preparado de esta manera, está teñido rojo escarlata. El agua residual es practicamente incolora.

5.

Instrucciones de teñido B

0,5 partes del polvo colorante según el ejemplo 1 se disuelven en 400 partes de agua caliente y se enfría a temperatura ambiente. Esta solución se vierte en 100 partes de celulosa sulfítica, químicamente blanqueada, que con 2000 partes de agua se molturó en un molino de bolas. Después de mezclar durante 15 minutos se efectúa el encolado. El papel preparado de este material tiene una tonalidad rojo escarlata de intensidad media con buenas solideces al mojado.

10.

15.

Instrucciones de teñido C

Si en las instrucciones de teñido A las 0,2 partes del preparado de colorante del ejemplo 4 se sustituyen por 1,3 partes del preparado colorante líquido del ejemplo 5, se obtiene un papel con igual tonalidad y solideces similares.

20.

Instrucciones de teñido D

En un pulpador se baten 100 partes de celulosa sulfítica químicamente blanqueada con 2000 partes de agua. A esta masa se agregan 1,0 partes de una solución de colorante que contiene disueltas 50 partes del preparado colorante del ejemplo 4 en 1000 partes de agua. Después de mezclar durante 20 minutos se fabrica un papel de esta masa que está teñido de color rojo escarlata.

25.

30.

Instrucciones de teñido E



Una tira de papel absorbente de papel sin encolar se pasa a 40-50° a través de una solución de colorante de la siguiente composición:

5. 0,5 partes de preparado de colorante según el ejemplo 4;

0,5 partes de fécula;

99 partes de agua.

10. La solución de colorante en exceso se exprime mediante dos cilindros y a continuación se seca. La tira de papel está teñida de color rojo escarlata.

Instrucciones de teñido F

15. Si en las instrucciones de teñido A hasta E se sustituye el colorante de los ejemplos 1 - 5 por el colorante del ejemplo 6 se obtienen teñidos brillantes, rojos tirando a azul, con propiedades similares.

Los siguientes preparados de colorantes obtenidos según las indicaciones en el ejemplo 4 (grámulos) se caracterizan por su composición, su tamaño de partícula en promedio y la tonalidad de color de sus teñidos sobre papel.

Ejemplo Nº	Partes de colorante	Colorante en el ejemplo Nº	Partes de coupage	Tamaño de partícula promedio	Tonalidad del teñido de papel
I	80	4	20 Na ₂ SO ₄ calc.	90	rojo escarlata
II	50	4	50 "	20	"
III	75	4	25 "	120	"
IV	70	4	30 "	60	"
V	72	6	28 "	80	rojo tirando a azul

388057



Ejem plo Nº	Partes de colorante	Colorante en el ejemplo Nº	Partes de coupage	Tamaño de partícula promedio	Tonalidad del teñido de pa- pel
VI	85	6	15 Na ₂ SO ₄ calc.	100	rojo tirando a azúl
VII	55	6	45 "	40	"
VIII	55	4	10 NaCl 35 Na ₂ SO ₄ calc.	90	rojo escarlata
IX	60	6	10 NaCl 30 Na ₂ SO ₄ calc.	100	rojo tirando a azúl
X	75	4	8 NaCl 17 urea	150	rojo escarlata

Los siguientes preparados de colorantes obtenidos según las indicaciones en el ejemplo 5 se caracterizan por su comparación con respecto a las partes de colorante, las partes de amida o bien mezclas de amidas y las partes de agua y por la tonalidad de sus teñidos sobre papel.

5.

Ejem plo Nº	Partes de colorante	Colorante en el ejemplo Nº	Partes de amida de ácido	Partes de agua	Tonalidad de color del teñi- do de papel
XI	1,0	4	1,5 urea	5,0	rojo escarlata
XII	1,0	4	0,5 "	6,0	"
XIII	1,0	4	3,0 "	8,0	"
XIV	1,0	4	2,0 "	2,5	"
XV	1,0	6	4,0 "	6,0	rojo tirando a azúl
XVI	1,0	6	0,8 "	7,5	"
XVII	1,0	6	2,5 "	5,0	"

388057



Ejem plo Nº	Partes de colorante	Colorante en el ejemplo Nº	Partes de amida de ácido	Partes de agua	Tonalidad de color del te- ñido de papel
XVIII	1,0	4	1,0 urea 1,0 formamida	6,0	rojo escarlata
XIX	1,0	6	2,0 urea 0,5 formamida	4,0	rojo tirando a azul
XX	1,0	6	4,0 formamida	8,0	"

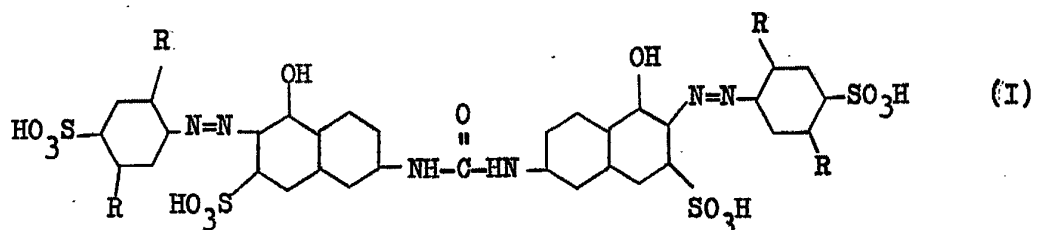
N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

5. 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 dos solicitudes de patente presentadas en Suiza con los nos. y fechas: 3.497/70 de 10 de marzo de 1.970 y 16.555/70 de 9 de noviembre de 1.970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES DIAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

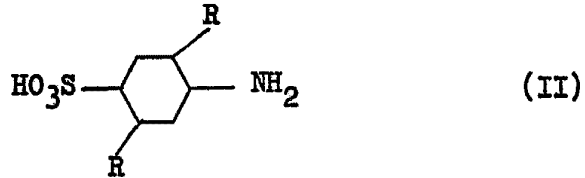
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes diazóicos, de fórmula:



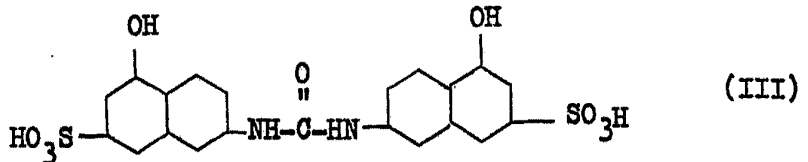
MCE



en la que R significa, en cada caso tanto un resto alquilo cuanto alcoxi, que puede estar sustituido, caracterizado por que 2 moles del compuesto diazónico de una amina de fórmula:



5. se copulan con un mol de un componente de copulación de fórmula:



10. 2.- Procedimiento para la obtención de colorantes diazónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

1 JUN. 1973

Madrid,

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. Firmado: L. Gaita Fernández