

401203

P.- 50.283

Hoe 71/F 087

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

CLASE _____

27 MAR 1972

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRÜNING

entidad alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana.

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FORMULACIONES
LIQUIDAS ESTABLES Y CONCENTRADAS DE AGENTES ACLARA-
DORES OPTICOS Y COLORANTES ANIONICAMENTE SOLUBLES"

(Clase Internacional D06p)

Int. Cl.²: C11D, C09B

6.3.72

- 1 -

Es sabido presentar en el comercio en forma de formulación líquida aclaradores ópticos solubles anió- nicamente, tales como derivados de ácido bis-triazinil- -amino-estilben-disulfónico. Para ello, por ejemplo, las 5 sales de metal alcalino de estos agentes aclaradores que contienen grupos de ácido sulfónico, la mayor parte de las veces todavía impurificadas por sales inorgánicas, son llevadas a disolución acuosa por adición de un agen- te favorecedor de la disolución, orgánico, fácilmente so- 10 luble en agua (memoria de patente alemana 1.206.296). Otra posibilidad más consiste en separar los ácidos acla- radores libres y hacerlos reaccionar con determinadas bases orgánicas para formar sales fácilmente solubles (memoria de patente británica 1.000.825).

15 La preparación de una solución concentrada y estable de agente aclarador, sin embargo, no es posi- ble de acuerdo con este procedimiento en el caso en que las sales de metal alcalino, debido al método de prepa- ración, estén gravadas con una gran proporción de sales 20 inorgánicas, o cuando el ácido aclarador no se puede se- parar en un estado apto para el aislamiento y no se pue- de lavar hasta quedar ampliamente exento de iones ex- traños.

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar 25 formulaciones líquidas estables y concentradas de agentes

aclaradores ópticos o colorantes aniómicamente solubles, precipitando éstos con un catión capaz de formar una sal de agente aclarador o de colorante difícilmente soluble, aislando ésta, preferiblemente después de la eliminación
5 por lavado con agua de componentes inorgánicos y de otras impurezas, suspendiendo en agua, eventualmente en mezcla con un disolvente orgánico miscible con agua, en presencia de amoníaco o de una base orgánica, y añadiendo a esta suspensión un ácido inorgánico, que con el catión
10 utilizado para la formación de la sal de agente aclarador o de colorante difícilmente soluble, forma una sal inorgánica más difícilmente soluble, y separando ésta desde la solución concentrada obtenida de agente aclarador o de colorante. El producto filtrado obtenido puede ser concentrado eventualmente más aún separando por
15 destilación agua o disolvente orgánico.

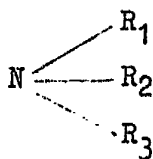
El empleo de amoníaco o de una base orgánica se debe efectuar al menos en una cantidad que sea suficiente para la neutralización de los grupos ácidos presentes en el agente aclarador o en el colorante.
20

Como especialmente apropiados para la formación de sales de agente aclarador y de colorante difícilmente solubles se pueden utilizar cationes de los elementos del segundo grupo del Sistema Periódico, y entre
25 ellos sobre todo calcio, bario, magnesio y zinc. Los ele-

mentos son utilizados en forma de sus sales solubles; así, por ejemplo, el magnesio en forma de cloruro, sulfato o acetato; el calcio en forma de cloruro, nitrato, formiato, acetato o citrato; el bario en forma de cloruro, nitrato, acetato, propionato o citrato; el zinc en forma de cloruro, sulfato, nitrato, formiato o acetato.

Para la precipitación de las sales inorgánicas más difícilmente solubles se utilizan ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sulfuro de hidrógeno, pero preferiblemente ácido carbónico, pudiéndose producir de forma especialmente sencilla la concentración necesaria de ácido carbónico por introducción de dióxido de carbono en la suspensión acuosa. El ácido carbónico ofrece además ventajas por el hecho de que no es ni tóxico ni corrosivo.

En calidad de base, que con el anión de agente aclarador o de colorante forma una sal fácilmente soluble, se utiliza amoníaco o un compuesto orgánico nitrogenado de carácter básico, tal como guanidinas, aminas aromáticas y especialmente aminas alifáticas, que corresponden a la fórmula general



5 en la que R_1 significa un grupo alcoholo inferior con hasta 4 átomos de carbono, que puede estar sustituido por el radical $-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el cual n representa un número entero de 0 a 5; R_2 y R_3 significan átomos de hidrógeno, grupos alcoholo inferior con hasta 4 átomos de carbono, que también pueden estar sustituidos por el radical $-(OCH_2CH_2)_nOH$; y R_1 y R_2 significan conjuntamente un anillo hidroaromático nitrogenado, eventualmente también oxigenado.

En calidad de aminas se pueden emplear por ejemplo: etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, dietilamina, etanolamina, β -amino- β' -hidroxi-dietiléter, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, dimetil- β -hidroxi-propilamina, dibutiletanolamina, metil-dietanolamina, n-butil-dietanolamina, ter-butil-dietanolamina, isobutil-dietanolamina, trietanolamina, tri-n-propanolamina, morfolina, N-hidroxi-etil-morfolina, piperidina, N-hidroxi-etil-piperidina, así como productos de adición de hasta 5 grupos óxido de etileno u óxido de propileno con estas bases o con dimetilamina, y además trietilamina y tri-n-propilamina.

Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que las sales de agente aclarador o de colorante difícilmente solubles se suspenden en agua o en una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible con agua, y se añade una sal de amoníaco o una base orgánica y un ácido inorgánico, que con el catión utilizado para la precipitación del agente aclarador o del colorante forma una sal más difícilmente soluble, se separa la sal inorgánica precipitada por filtración a partir de la solución concentrada obtenida de agente aclarador o de colorante, y eventualmente se concentra más aún la solución de agente aclarador o de colorante separando por destilación agua o disolvente orgánico.

En calidad de disolvente fácilmente miscible con agua se pueden utilizar: alcoholes inferiores, tales como propanol o isopropanol; alcoholes polivalentes miscibles con agua, tales como etilénglicol, propilénglicol, butilénglicol o glicerina; éter-alcoholes miscibles con agua, tales como etilénglicolmonometiléter, etilénglicolmonoetiléter, etilénglicolmonopropiléter o etilénglicolmonobutiléter, dipropilénglicol, diferentes poliglicoles con un peso molecular no demasiado elevado, preferiblemente los que tienen un peso molecular de 500, además amidas de ácido carboxílico fácilmente solubles en agua,

tales como formamida o dimetilformamida. En lugar de estos compuestos tomados individualmente se pueden utilizar también mezclas de los mismos.

5 Para la preparación de las formulaciones de acuerdo con el invento, a las soluciones de agente aclarador o de colorante, que han sido recientemente preparadas o se han formado durante la síntesis, se añaden sales que contienen el catión capaz de realizar la precipitación, por sí solas o en forma de solución concentrada acuosa. De modo ventajoso se añaden las sales a 10 temperatura elevada, preferiblemente a aproximadamente 60 hasta aproximadamente 100°C, ya que de este modo se puede formar un producto bien cristalizado. El precipitado obtenido es aislado, de modo preferible por filtración o por centrifugación, y es lavado con agua hasta 15 quedar lo más libre que sea posible de sal o eventualmente con una solución diluida de una sal, que contiene el catión utilizado para la precipitación, hasta quedar libre de otros cationes inorgánicos.

20 A continuación, las sales difícilmente solubles aisladas se suspenden en agua o en una mezcla de agua y uno o varios disolventes orgánicos, y se mezcla la suspensión, en presencia de bases apropiadas, con un ácido inorgánico, que con el catión empleado forma una 25 sal más difícilmente soluble. Para obtener una reacción

más rápida es conveniente mezclar a fondo la suspensión de modo intenso y eventualmente calentarla.

La sal inorgánica precipitada, tal como carbonato de calcio, fosfato de calcio, sulfato de bario
5 o sulfuro de zinc, es separada, de modo conveniente, por filtración. De este modo se obtienen soluciones concentradas estables de agentes aclaradores o de colorantes solubles, cuya concentración se puede aumentar aún más por evaporación de agua o de disolvente.

10 Las formulaciones líquidas de acuerdo con el invento se pueden manipular con más facilidad y se pueden incorporar mejor que las sustancias en forma de polvo en su utilización en la industria textil o también en su empleo en la industria papelera.

15

Ejemplo 1.

A una solución de 100 partes en peso de la sal sódica de la 1-[4'-(β -sulfoetilsulfonil)-fenil]-
-3-para-clorofenil- Δ ₂-pirazoliná en 1000 partes en vo-
20 lumen de agua se añade a 90 hasta 100°C una solución de 30 partes en peso de cloruro de calcio en 50 partes en volumen de agua. La sal cálcica precipita del compuesto empleado es filtrada con succión en caliente y es lavada con agua hasta quedar libre de cloruro. El producto
25 húmedo obtenido se mezcla con agitación con 30 partes

en peso de trietilamina y 320 partes en peso de isopropanol y se introduce dióxido de carbono. De este modo se precipita calcio en forma de carbonato y el ácido sulfónico empleado pasa a disolución en forma de sal de trietilamonio. Se separa por filtración del carbonato de calcio y se obtiene una solución aproximadamente al 20% de la sal de trietilamonio, la cual, a elección, puede ser diluida con agua o puede ser concentrada separando por destilación una parte del disolvente empleado.

En lugar de cloruro de calcio se puede utilizar también cloruro de bario en calidad de agente de precipitación, El bario es separado ventajosamente por medio de ácido sulfúrico en forma de sulfato de bario. En calidad de disolvente orgánico miscible con agua se pueden emplear, en lugar de isopropanol, también glicolmonoetiléter y dipropilenglicol.

Ejemplo 2.

51,5 partes en peso de la sal sódica de la 1-(4'-(β -sulfoetilsulfonil)-fenil)-3-(3",4"-dicloro-6"-metil-fenil)- Δ_2 -pirazolina (obtenida de acuerdo con el procedimiento de la memoria de patente belga N^o 76 4127) son disueltas en 1000 partes en volumen de agua a 90 hasta 100°C. A continuación, a 90°C, la solución de 11,1

partes en peso de cloruro de calcio se añade gota a gota con rapidez a 170 partes en volumen de agua, precipitando la sal cálcica de la pirazolina empleada. Se sigue agitando posteriormente durante 20 minutos más a 90°C, luego se filtra con succión a 80 hasta 90°C y se lava con agua caliente hasta quedar libre de iones cloruro. El producto húmedo es mezclado con agitación con 17 partes en peso de trietilamina, 110 partes en peso de agua y 140 partes en peso de dipropilenglicol. A la temperatura ambiente se introduce bajo agitación dióxido de carbono. Después de separar por filtración del carbonato cálcico precipitado se obtiene una solución aproximadamente al 15% de la sal de trietilamonio.

En lugar de dipropilenglicol se pueden emplear también isopropanol, glicolmonometiléter o glicolmonoetiléter.

Ejemplo 3.

A una solución de 120 partes en peso de la sal tetrasódica del ácido 4,4'-bis- γ -hidroxietilamino-4"-meta-sulfo-anilino-1",3",5"-triazinilamino-(6") γ -estilben-disulfónico-(2,2') en 600 partes en peso de agua se añaden 30 partes en peso de cloruro cálcico a temperaturas de 90 hasta 100°C. Se calienta durante un cuarto de hora más a 95°C y luego se deja enfriar con lentitud.

La sal cálcica precipitada del ácido tetrasulfónico es filtrada con succión y es lavada, hasta quedar ampliamente libre de iones sodio, con 300 partes en peso de una solución al 5% de cloruro cálcico. El producto obtenido de la filtración con succión es mezclado con 120 partes en peso de trietanolamina y con una cantidad de agua tal que se obtiene una suspensión apta para ser agitada. A continuación se introduce dióxido de carbono, hasta que se ha separado todo el calcio en forma de carbonato y el ácido tetrasulfónico empleado ha pasado a disolución. Se separa por filtración del carbonato cálcico precipitado y se obtiene una solución transparente. Por separación de agua por destilación se ajusta la concentración deseada, por ejemplo de 30%, referido al ácido tetrasulfónico empleado.

Para la precipitación de la sal cálcica se puede emplear también directamente la solución de reacción, que resulta en la síntesis conocida del agente aclarador a partir de 50 partes en peso de cloruro cianúrico, las cantidades correspondientes de ácido 4,4'-diaminoestilben-disulfónico, ácido metanílico y etanolamina.

De igual manera, se puede transformar también en una formulación líquida estable la sal tetrasódica del ácido 4,4'-bis-[2"-morfolino-4"-metasulfoanilino-1", 3",5"-triazinilamino-(6")]-estilben-disulfónico-(2,2').

Ejemplo 4.

A una solución de 80 partes en peso de la sal disódica del bis-5'-(para-sulfofenil)-oxazolil-(2')7-
-benceno en 3000 partes en volumen de agua se añade, a
5 temperaturas de 90 hasta 100°C, una solución de 25 partes en peso de cloruro cálcico en 50 partes en volumen de agua. Se enfría a la temperatura ambiente, se aísla la sal cálcica de ácido disulfónico separada y se lava
10 con agua hasta quedar libre de iones cloruro. El producto de filtración con succión es mezclado con 60 partes en peso de trietanolamina y con una cantidad de agua tal que no se sobrepasa un peso total de 400 partes en peso. A continuación se introduce dióxido de carbono, hasta que ha precipitado todo el calcio en forma de carbonato
15 y el ácido disulfónico ha pasado a disolución en forma de sal de trietanolamonio. Se separa por filtración del carbonato cálcico precipitado y se obtiene una solución transparente aproximadamente al 20%, referido al ácido disulfónico empleado.

20

Ejemplo 5.

Una solución de 40 partes en peso de la sal disódica de un colorante azoico, que se prepara de acuerdo con un modo de procedimiento usual mediante copulación
25 de ácido sulfanílico diazotado con ácido 2-hidroxi-naftoi-

co-(3), en 1000 partes en volumen de agua, es mezclada a 90°C y a un pH ajustado de 9, con una solución de 12 partes en peso de cloruro cálcico en 40 partes en volumen de agua; el conjunto es agitado posteriormente a la misma temperatura durante media hora y es enfriado a la temperatura ambiente. La sal cálcica del colorante precipitada es filtrada con succión y es lavada con agua hasta quedar libre de iones cloruro.

Luego, el producto de filtración con succión es mezclado con agitación con 100 partes en peso de trietanolamina y 250 partes en volumen de agua. Mediante introducción de dióxido de carbono se precipita el catión calcio en forma de carbonato; el colorante pasa a disolución en forma de sal de trietanolamina. Se separa por filtración y se obtiene una solución transparente de color rojo intenso, la cual, referido al ácido de colorante libre, posee un contenido de colorante de aproximadamente 10% en peso.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 1 de Abril de 1971, bajo el N° P 21 15 877.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la preparación de formulaciones líquidas estables y concentradas de agentes aclaradores ópticos y colorantes aniómicamente solu-
bles, caracterizado porque se precipitan éstos con un catión capaz de formar una sal de agente aclarador o de
10 colorante difícilmente soluble, se aísla ésta, se suspen-
de en una solución acuosa de amoníaco o de una base orgánica y a esta suspensión se añade un ácido inorgánico,
que con el catión utilizado para la formación de la sal de agente aclarador o de colorante difícilmente soluble
15 forma una sal más difícilmente soluble, y se separa ésta desde la solución concentrada obtenida de agente aclarador o de colorante.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de cationes capaces de formar sales de agente aclarador y de colorante difícilmente solubles, se utilizan los de los elementos del segundo grupo del Sistema Periódico.

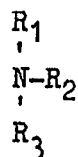
25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de ácido inorgánico para la precipitación de la sal inorgánica más di-

fácilmente soluble se utilizan ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sulfuro de hidrógeno.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de ácido inorgánico se emplea ácido carbónico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de base orgánica se utiliza una amina de la fórmula general

10



15 en la que R_1 significa un grupo alcohol inferior con hasta 4 átomos de carbono, que puede estar sustituido por el radical $-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el cual n representa un número entero de 0 a 5; R_2 y R_3 significan átomos de hidrógeno, un grupo alcohol inferior con hasta 4 átomos de carbono, que también puede estar sustituido por el radical $-(OCH_2CH_2)_nOH$; y R_1 y R_2 significan conjuntamente un anillo hidroaromático nitrogenado, eventualmente oxigenado.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplean amoníaco o una base orgánica en una cantidad que es suficiente al menos

para la neutralización de los grupos ácidos presentes en el agente aclarador o en el colorante.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en calidad de base orgánica se utilizan trietilamina, etanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

8.- Procedimiento para la preparación de formulaciones líquidas estables y concentradas de agentes aclaradores ópticos y colorantes aniómicamente solubles.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

27 MAR 1972

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

6.3.72

BDG/.