



417604

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3411.

3700/JK/Ce.

909B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SAL DE UN
COLORANTE AZO-ESTILBENICO O AZOXI-ESTILBENICO.

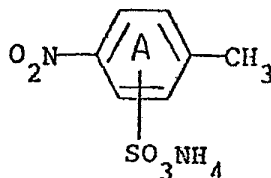
Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

La presente invención se relaciona con un
nuevo procedimiento para la producción de sales mixtas
de colorantes azo-estilbénicos y azoxi-estilbénicos.

La presente invención proporciona un proce-
5. dimiento para la producción de una sal de un colorante



5 nico que contiene por molécula un grupo ácido sulfónico como mínimo, en el cual por lo menos un catión por molécula es un catión amonio, y cualquier otro catión se selecciona de entre cationes de amonio tetra-(alquilo sustituido o sin sustituir) y cationes de metal alcalino, caracterizándose el citado procedimiento por el hecho de que se condensa un compuesto de la fórmula I,



I

10 en la que el anillo A es sin otra sustitución, en presencia de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de amonio tetra-(alquilo sustituido o sin sustituir). Si se desea, también pueda efectuarse la reducción, sea simultáneamente sea a continuación, para formar de este modo la sal de colorante con un grupo o grupos amino primario(s).

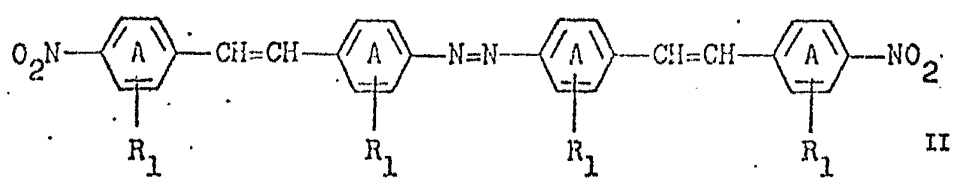
15 El procedimiento de la invención se efectúa preferiblemente en un medio acuoso, convenientemente a un pH entre 7,5 y 14, particularmente de 11 a 13. Conviene efectuar la reacción a una temperatura superior a la temperatura ambiente, convenientemente entre 30° y 75°C, de preferencia de 45° a 65°C. Trabajando en condiciones adecuadas, la reacción dura normalmente de 1 a 12 horas aproximadamente. En el hidróxido de tetra-alquilamonio, los radicales alquilo pueden ser, ante todo, un radical alquilo inferior conteniendo de



1 a 6, preferiblemente de 1, 2 o 3 átomos de carbono y, en el caso de que esté sustituido, se prefiere la sustitución por ciano, halógeno o hidroxilo. Como hidróxidos de metales alcalinos adecuados entran en consideración los hidróxidos de sodio, de potasio y, preferiblemente, el hidróxido de litio, y prefiriéndose como hidróxido de tetra-alquilamonio el hidróxido tetrametilamonio.

La reacción de reducción puede efectuarse de manera convencional, por ejemplo con empleo de hidrato de dextrosa, glicerina, glucosa, azúcar, un sulfito o sulfuro de metal alcalino, una hidroxialquilamina o un aldehído.

Entre los productos preferidos producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden citarse los siguientes: los compuestos que corresponden a la fórmula II,



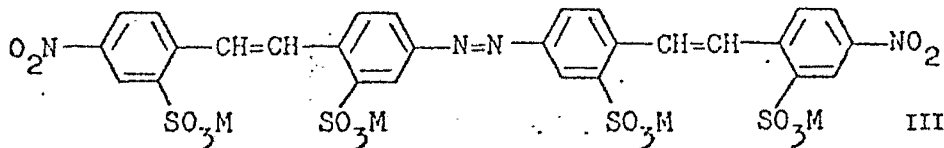
en la que R₁ significa -SO₃H en forma de una sal de amonio, tetra- alquil-(sustituido o sin sustituir)-amonio o una sal de metal alcalino, y hallándose presente por lo menos un grupo -SO₃H en forma de la sal amónica, y

A es tal como definida más arriba,

417604



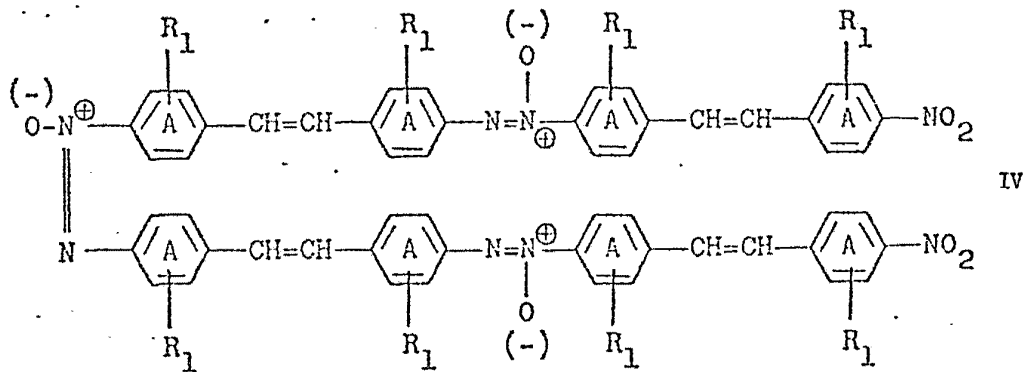
o, preferiblemente, compuestos que corresponden a la fórmula III,



en la que cada una de M significa un catión metal alcalino o un catión tetra-alquilamonio o bien un catión amonio, conteniendo la molécula un catión amonio como mínimo,

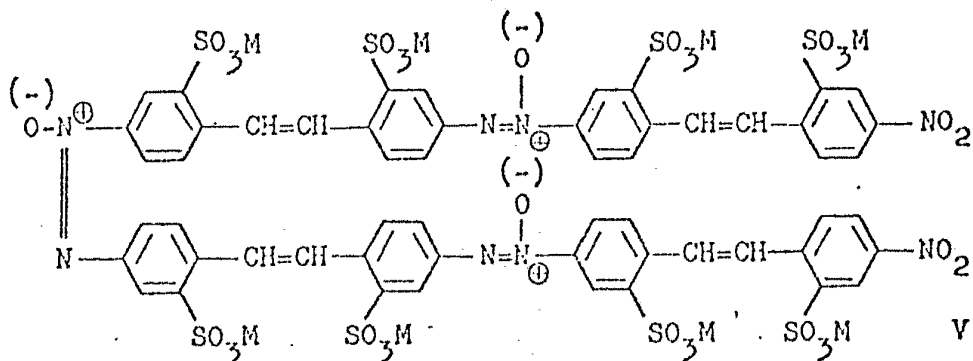
5

además, los compuestos que corresponden a la fórmula IV,

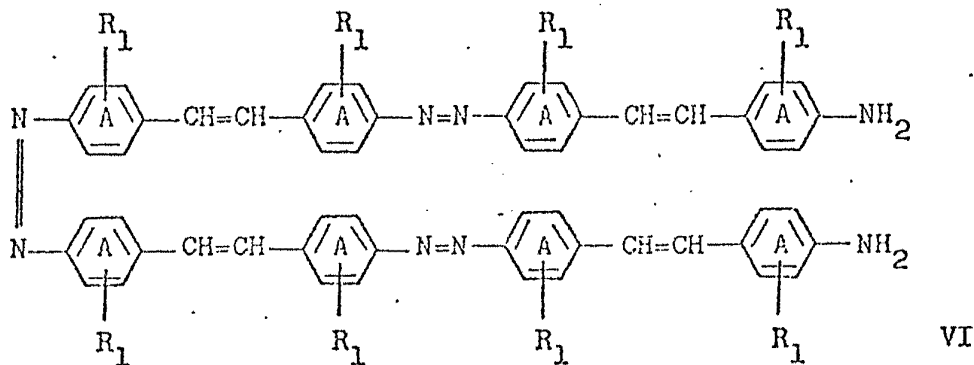


en la que R₁ y A son tales como definidas más arriba,

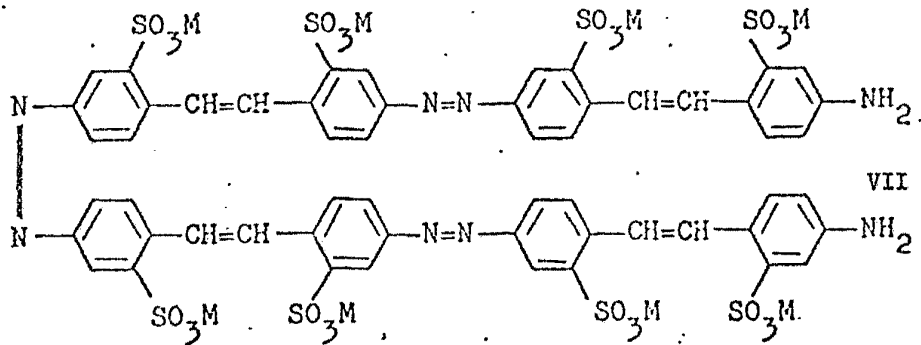
o, de preferencia, compuestos que corresponden a la fórmula V,



en la que M es tal como definida más arriba,
así como los compuestos que corresponden a la fórmula VI,



en la que R₁ y A son tales como definidas más arriba,
o, de preferencia, los compuestos que corresponden a la fórmula VII,



en la que M es tal como definida más arriba.

Los compuestos de las fórmulas VI y VII pueden prepararse mediante reducción de los correspondientes compuestos nitro de las fórmulas IV y V.

5 De acuerdo con el procedimiento de la invención, también pueden producirse mezclas de colorantes que corresponden a las fórmulas de II a VII.

Los colorantes de las fórmulas III, V y VII en forma de las sales líticas están descritos en la Patente británica Nr. 1,114,944.

10 Dichos colorantes son adecuados para el teñido de papel.

Las nuevas sales de colorante son adecuadas, ante todo, para la coloración en la masa de pastas encoladas o sin encolar, antes de la formación de éstas en hojas de papel. Se pueden utilizar asimismo para la coloración de papel por inmersión. Las nuevas sales de colorante son excelentemente solubles, siendo de destacar su solubilidad en agua fría. El grado de coloración de las aguas residuales

15



en la industria papelerera es mínima, lo que es muy importante para mantener limpias las aguas residuales. Los nuevos colorantes no producen jaspeado, ni efecto de doble cara y son insensibles al pH en gran medida. Por otra parte, se caracterizan por su matiz brillante y su sobresaliente solidez a la luz. Después de una larga exposición a la luz, se produce un cambio de matiz de igual color. El papel coloreado con estos colorantes es sólido al mojado, no solamente al agua sino también al mojado producido por leche, zumos de frutas y aguas minerales edulcoradas; debido a su excelente solidez al alcohol, es resistente también al mojado por bebidas alcohólicas.

Las sales de colorante pueden añadirse directamente a la pasta, ésto es sin disolución previa, en forma de polvo seco o granulado, sin que ello disminuya el brillo o reduzca el rendimiento tintóreo. Un tratamiento posterior con agentes de fijación catión-activos permite obtener perfectas solidezces al mojado y al alcohol. Los papeles coloreados pueden blanquearse tanto por oxidación como por reducción, lo que es muy importante para la recuperación y nuevo empleo de papelote y otros restos.

Con las nuevas sales de colorante pueden obtenerse preparaciones líquidas concentradas de larga duración y de muy buen empleo debido a su estabilidad al almacenaje. La producción de este tipo de preparaciones líquidas concentradas ha sido descrita, por ejemplo, en la Patente belga Nr. 718.007.

Como se dijo anteriormente, también es posible emplear preparaciones de colorantes granulados o en polvos. Estas preparaciones

417604



E J E M P L O 1:

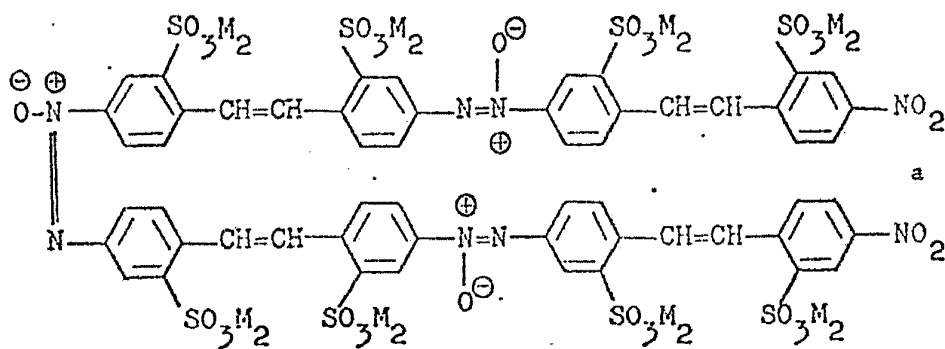
La sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico puede producirse tal como sigue:

5 Se introducen 500 partes de una pasta prensada ácida que consta de 394 partes de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico al 100% y de 3 partes de ácido sulfúrico, en 1.200 partes de agua y se disuelven con agitación. A la solución se le añaden, por gotas, aproximadamente 250 partes de una solución de hidróxido de amonio al 24%, lo cual ocasiona una precipitación casi cuantitativa de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico. 10 El pH de la suspensión se ajusta a 7 exactamente y la temperatura se incrementa hasta 85° - 90° con agitación. Tan pronto que se haya logrado la disolución completa, se deja enfriar la solución a 15°. La sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico precipita en cristales aciculares, los cuales pueden filtrarse satisfactoriamente con aplicación de vacío. Se obtienen 15 424 partes de una pasta prensada neutral que contiene 392 partes de la sal amónica al 100% del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico.

E J E M P L O 2:

20 El colorante que corresponde a la fórmula a,

417604



puede producirse tal como sigue:

170 partes de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en forma de pasta prensada húmeda, producida de acuerdo con las indicaciones dadas en el Ejemplo 1, se introducen con agitación en 300 partes de agua, después de lo cual se añaden 58,5 partes de monohidrato de hidróxido de litio. Se aumenta la temperatura hasta 50° - 55° y luego se mantiene esta temperatura durante 12 horas. La suspensión formada se enfría hasta 20° aproximadamente, luego se añaden, por gotas, 126 partes de ácido clorhídrico al 30% en el transcurso de 1 hora y 30 minutos, tiempo durante el cual el pH llega a 7. Después de continuar agitando durante 1 hora más, el producto se separa por filtración en vacío. Se obtienen 400 partes de una pasta prensada húmeda que contiene el colorante amarillo tirando a rojo y que corresponde a la fórmula a, en la que M₂ como catión amonio

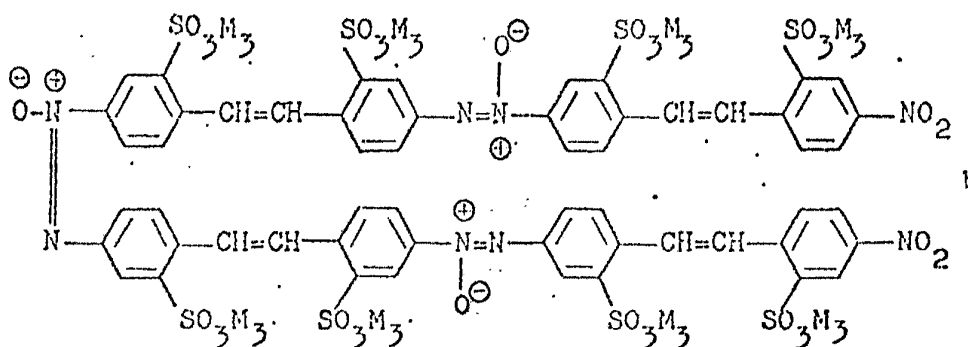


y litio se halla presente en una relación de 1:1,4. Para la neutralización del producto de la condensación, en lugar del ácido clorhídrico al 30% también puede utilizarse ácido sulfúrico, fosfórico, acético o fórmico.

5

EJEMPLO 3:

El colorante que corresponde a la fórmula b,

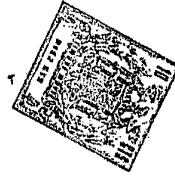


puede producirse tal como sigue:

10

Se introducen, agitando, 127 partes de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en forma de una pasta prensada húmeda, producida de acuerdo con las indicaciones dadas en el Ejemplo 1, en 100 partes de agua. A continuación se añaden, por gotas, 133 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Luego se incrementa la temperatura hasta 50° - 55° y se mantiene esta temperatura durante 12 horas. La suspensión formada se enfría, se neutraliza a un pH de 7 con 115 partes de ácido clorhídrico al 30% y luego se continúa agitando durante 1 ho-

15

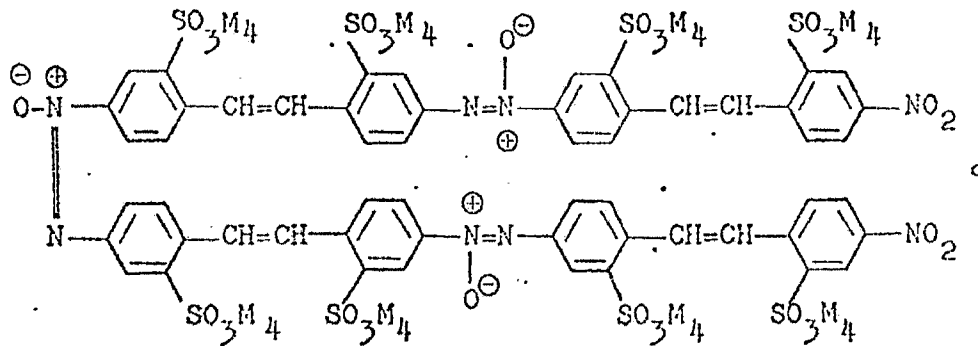


ra más. Finalmente, se separa el producto por filtración con succión. Se obtienen 290 partes de una pasta prensada húmeda conteniendo el colorante de color amarillo tirando a verde y que corresponde a la fórmula b, en la que M₃ como catión amonio y sodio está presente en una relación de 1:2,5. Para neutralizar el producto de la condensación, en lugar de ácido clorhídrico al 30% también puede utilizarse ácido sulfúrico, fosfórico, acético o fórmico.

E J E M P L O 4:

10

El colorante que corresponde a la fórmula c,



puede producirse tal como sigue:

Se introducen, agitando, 112 partes de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en forma de pasta prensada húmeda, producida según el Ejemplo 1, en 150 partes de agua. A continuación se agregan, por gotas, 200 partes de hidróxido de tetrametilamonio al 40%. Se aumenta la temperatura hasta 50-55°

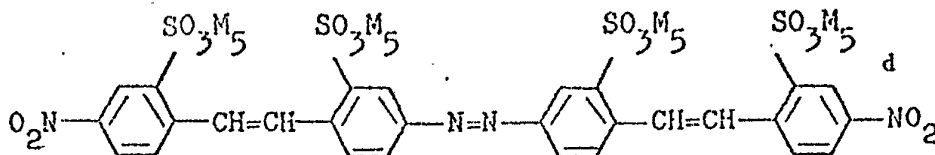
417604



y se mantiene esta temperatura durante 12 horas. La suspensión resultante se enfría a 20° aproximadamente, se neutraliza a un pH de 7 con 190 partes de ácido clorhídrico al 30% y luego se le añaden 300 partes de alcohol iso-propílico. Después de continuar agitando durante 1 hora más, el producto se separa por filtración con vacío. Se obtienen 115 partes de una pasta prensada húmeda conteniendo el colorante amarillo tirando a rojo y correspondiendo a la fórmula c, en la que M₄ como catión amonio y tetrametilamonio se halla presente en una relación de aproximadamente 1:4,8. Para neutralizar el producto de la condensación, en lugar de ácido clorhídrico al 30% también puede utilizarse ácido sulfúrico, fosfórico, acético o fórmico.

E J E M P L O 5:

El colorante que corresponde a la fórmula d,



15 puede producirse tal como sigue:

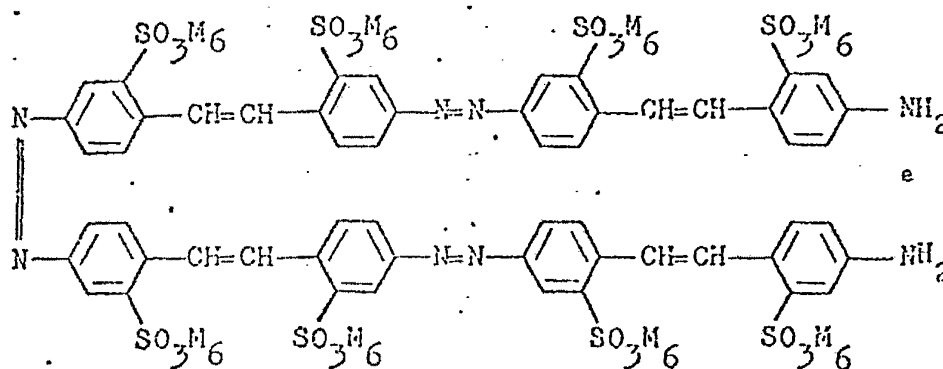
Se introducen, agitando, 127 partes de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en forma de pasta prensada húmeda, producida según el Ejemplo 1, en 150 partes de agua, y



luego se agregan 44 partes de monohidrato de hidróxido de litio. Se calienta hasta 50° - 55° y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. La suspensión formada se enfría a 20°. En la suspensión se gotean cuidadosamente, en el transcurso de 90 minutos, 120 partes de ácido clorhídrico al 30%, con lo cual el pH llega a 7. Después de seguir agitando durante 1 hora más, el producto se aísla por filtración con succión. Se obtienen 180 partes de una pasta prensada húmeda que contiene el colorante amarillo tirando a verde, el que corresponde a la fórmula d, en la que M₅ como catión amonio y litio se halla presente en una relación de 1:2,2. Para neutralizar el producto de la condensación puede utilizarse ácido sulfúrico, fosfórico, acético o fórmico en lugar del ácido clorhídrico al 30%.

E J E M P L O 6:

El colorante que corresponde a la fórmula e,





puede producirse tal como sigue:

Se introducen, agitando, 127 partes de la sal amónica del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en forma de pasta prensada húmeda, producida según el Ejemplo 1, en 150 partes de agua. A

5 continuación se agregan 44 partes del monohidrato del hidróxido de litio. Se calienta hasta 50° - 55° y se mantiene esta temperatura durante 12 horas. Luego se añaden gradualmente, en el transcurso de 30 minutos, 40 partes de hidrato de dextrosa. Después de seguir agitando durante 5 horas a 50° - 55°, la suspensión

10 resultante se enfría y se neutraliza con 55 partes de ácido clorhídrico al 30% a un pH de 7. En la suspensión se vierten 500 partes de alcohol iso-propílico y se sigue agitando durante 1 hora más. A continuación se filtra el producto con succión. Se obtienen 400 partes de una pasta prensada húmeda que contiene

15 el colorante anaranjado correspondiendo a la fórmula e, en la que M_6 como catión amonio y litio se halla presente en una relación de 1:2,7. La neutralización del producto de la condensación puede efectuarse con ácido sulfúrico, fosfórico, acético o fórmico, en lugar de ácido clorhídrico al 30%. Como agente

20 de reducción puede emplearse, en lugar de hidrato de dextrosa, una cantidad equivalente de un sulfito o sulfuro de metal alcalino, glicerina, hidroxialquilamina o un aldehído. Para determinar la proporción cuantitativa de los cationes, el colorante se libera de la sal en exceso por diálisis, se seca y luego se determina la pro-

25 porción de los cationes en porcentajes de acuerdo con uno de los



métodos analíticos normalmente empleados (titración, gravimetría, espectrometría de llama, etc.).

Ejemplo de coloración A

Se moltura en una pila holandesa una suspensión de 70 partes de pasta al sulfito químicamente blanqueada (de madera blanda) junto con 30 partes de pasta al sulfito químicamente blanqueada (de madera de abedul) en 2000 partes de agua. A la suspensión se añade, pulverizando, 0,2 parte de la sal de colorante descrita en el Ejemplo 2. Después de seguir mezclando durante 20 minutos, se convierte la suspensión en papel absorbente coloreado en un matiz amarillo tirando a rojo. Las aguas residuales quedan prácticamente incoloras.

Ejemplo de coloración B

Se disuelve 0,5 parte de la sal de colorante descrita en el Ejemplo 2, en 100 partes de agua caliente. La solución se enfría hasta temperatura ambiente y se la añade a una suspensión de 100 partes de pasta al sulfito químicamente blanqueada en 2000 partes de agua, y molturada anteriormente en una pila holandesa. Después de seguir mezclando durante otros 15 minutos, se encola la pasta. El papel preparado a partir de dicha pasta tiene un matiz amarillo tirando a rojo de intensidad media con buenas propiedades de solidez al mojado.

417604



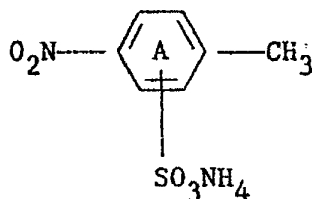
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. 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, presentada en Suiza, con fecha 8 de agosto de 1972, bajo el número 11699/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SAL DE UN COLORANTE AZO-ESTILBENICO O AZOXI-ESTILBENICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para la producción de una sal de un colorante azo-estilbénico o azoxi-estilbénico, que contiene por molécula un grupo ácido sulfónico como mínimo, en el que por lo menos un catión por molécula es un catión amonio, y los demás cationes se seleccionan de entre cationes amonio tetra- alquilo (sustituido o sin sustituir) y cationes de metal alcalino, caracterizado porque se condensa un compuesto de la fórmula I,

20.



I

MGE

- 25. en la que el anillo A se encuentra sin otra sustitución,



417604

en presencia de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido tetra- alquil-(sustituido o sin sustituir)-amnio.

5. 2.- Procedimiento para la producción de una sal de un colorante azo-estilbénico o azoxi-estilbénico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 9 SET. 1975

SANDOZ A.G.

L. BUNZEL AGUILO Y ROSARIO
p. p. Firmados L. Gacto Ferrández

ME