

446348	A1
FECHA DE PRESENTACION	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO P 25 13 256.3	32 FECHA 26 de marzo de 1.975	33 PAIS ALEMANIA
--	----------------------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR PREPARADOS DE COLORANTES REACTIVOS DE HALOGENOTRIAZINA
--

71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES) Peter Rosenthal; Karl Heinz Schündehütte
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de preparados de colorantes de halógenotriazina y a los preparados de colorantes de halógenotriazina estabilizados.

5 Como es sabido, los colorantes que contienen un grupo s-triazin-2-ilamino sustituido como mínimo por un átomo de halógeno en el núcleo triazínico, se obtienen por
10 reacción de un derivado de triazina, que contiene como mínimo dos átomos de halógeno enlazados al anillo triazínico, con un colorante que contiene un grupo amino primario o secundario. Si la reacción se efectúa en suspensión o solución acuosa, se ha descubierto frecuentemente que el producto deseado se obtiene con reducidos rendimientos y baja calidad, lo que se debe a la sustitución del halógeno enlazado
15 al anillo triazínico por hidroxilo tanto durante el desarrollo de la reacción, como también durante el aislamiento del producto. Además, se ha descubierto que, también cuando la reacción y el aislamiento se efectúan bajo ausencia de agua, los productos son inestables y durante el almacenamiento se descomponen lentamente hidrolizándose el halógeno enlazado al anillo triazínico.
20

Se ha descubierto ahora que la velocidad con la que se descomponen los colorantes mencionados y, en especial, aquellos colorantes que contienen un grupo dihalógenotriazínico, se puede reducir tanto durante su obtención como también durante su almacenamiento si se agregan tampones de ácido carboxílico, que mantengan la concentración de iones hidrógeno en un pH entre 5,0 y 8,0.
25

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque a los colorantes o bien mezclas de coloran-
30

tes, que contienen un grupo triazin-2-ilamino, sustituido como mínimo por un átomo de halógeno en el núcleo triazinílico, antes o durante su obtención, o después de su aislamiento de la mezcla de reacción, como medio tampón se le agrega un tampón de ácido carboxílico, que en solución acuosa mantenga un pH entre 5,0 y 8,0.

Otro objeto de la invención son los preparados de colorantes estabilizados, caracterizados porque contienen una mezcla de uno o varios colorantes, que llevan un grupo triazin-2-ilamino sustituido como mínimo por un átomo de halógeno en el núcleo triazinílico, y un tampón de ácido carboxílico, que en solución acuosa mantiene un pH entre 5,0 y 8,0.

Los colorantes de la clase mencionada se conocen, en gran número, y se describen, por ejemplo, en la Monografía de Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Academic Press [1972], volumen 6, páginas 124 - 147 y páginas 195 - 200.

Bajo tampones de ácido carboxílico se entenderán, dentro del margen de la presente solicitud, las mezclas de ácidos carboxílicos polibásicos con sus sales o con carbonatos alcalinos o mezclas de sales de ácidos polibásicos, de los cuales como mínimo un componente lleva, como mínimo, un grupo ácido libre, dándose preferencia a las sales alcalinas, especialmente a las sales sódicas y potásicas o también amónicas.

Ácidos carboxílicos polibásicos especialmente adecuados, son, por ejemplo, los ácidos di- y tricarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, con 2 a 8, o bien 6 a 8 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico,

ácido succínico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacóico y ácido cítrico, que, en caso dado, pueden estar también ulteriormente sustituidos, por ejemplo, por halógeno, o el grupo hidroxilo.

5 Asimismo se pueden emplear también mezclas de distintos ácidos carboxílicos o bien de sus sales. La proporción entre grupos ácido libre y grupos carboxilato alcalino o bien carbonato alcalino depende de la clase del ácido empleado y se seleccionará, de manera que en la solución acuosa se ajuste un pH entre 5 y 8.

10 Mezclas tampón adecuadas se obtienen, por ejemplo, por molturación de ácidos carboxílicos polibásicos con carbonatos alcalinos. Así, por ejemplo, al molturar 50 g de ácido fumárico con 55 g de sosa se obtiene una mezcla tampón, que en solución acuosa ajusta un pH de 6,4, o al molturar 15 50 g de ácido maléico con 53 g de sosa una mezcla tampón para un pH de 6,7. 47 g de ácido succínico y 66 g de sosa suministran un tampón para un pH de 7,1.

20 Los ácidos carboxílicos polibásicos libres se pueden mezclar también con sus sales neutras y ácidas, de manera que se obtengan tampones con el pH mencionado. Por ejemplo, mediante mezcla de 6,1 g de ácido maléico libre con 100 g de una mezcla de maleinato sódico, obtenida por introducción de ácido maléico en lejía sódica concentrada, 25 aislamiento y secado a 80°C, un tampón con un pH de 6,4, en forma correspondiente, por mezcla de 4,2 g de ácido itacóico con 100 g de una mezcla de itaconato sódico obtenido por secado de una solución de 65 g de ácido itacóico en 100 cc de lejía sódica concentrada, un tampón del pH 6,4.

30 También mediante disolución de cantidades corres-

pondientes de los ácidos dicarboxílicos en lejía sódica se pueden obtener tampones adecuados y, según su aplicación, utilizar directamente en solución o después de secado por pulverización. Así, por ejemplo, por introducción de 52 g
5 de ácido malónico en 100 cc de lejía sódica 10-n se obtiene una solución tampón de un pH de 6,6 o por introducción de 56 g de ácido succínico en 100 cc de lejía sódica 10-n una solución tampón del pH 6,9.

La obtención de los preparados de colorante esta-
10 bilizados se puede realizar de distintas formas.

El tampón se puede agregar a la mezcla de reacción, en la cual se forma el compuesto triazinilamínico, bien antes o durante la reacción. También es posible agregar el tampón una vez terminada la reacción, pero, sin embargo,
15 antes del aislamiento del producto. En caso de realizar la reacción en suspensión acuosa de la solución, se puede agregar el tampón bien como sustancia sólida o en forma de una solución acuosa. En caso de que durante el aislamiento del compuesto triazinilamínico se efectúe una filtración y la
20 sustancia sólida separada se lave sobre el filtro con agua o una solución acuosa para eliminar las impurezas, entonces el tampón se puede agregar convenientemente al agua o a la solución acuosa, que se emplea para el lavado de la sustancia sólida separada o bien disolverle en ella.

25 Si un tampón se agrega a una suspensión o solución acuosa, entonces es ventajoso neutralizar la suspensión o solución antes de agregar el tampón.

El pH deseado en el tampón se puede ajustar, en embargo, también de otra manera, tal como ulteriormente por
30 adición de bases o ácidos.

Otra forma de ejecución consiste en agregar el tampón al producto después de su aislamiento. Esto es especialmente ventajoso cuando la obtención y el aislamiento se efectúan bajo condiciones no acuosas.

5 Si bien, ya la adición de reducidas cantidades del tampón dan una mejora en la estabilidad al almacenamiento, es ventajoso agregar un 5 a 25 %, especialmente un 5 a 15 %, referido al peso del colorante. El tampón se puede
10 agregar a los colorantes mediante mezcla o molturación del colorante junto con el tampón. En caso deseado, se pueden agregar otros agentes de ajuste, que en solución acuosa den soluciones neutras, por ejemplo, úrea y sulfato sódico.

Ejemplo 1

15 57,8 g de la sal disódica del producto de copulación de cloruro bencenodiazónico con ácido 1-(N-4,6-dicloro-s-triazinil-2-)-aminonafteno-8-disulfónico-3,6 se mezclan igualmente con 6,3 g de una mezcla de 10 g de ácido málico y 10,6 g de sosa. El preparado de colorante así obtenido presenta, en comparación con el colorante sin tratar,
20 una estabilidad al almacenamiento considerablemente mejorada.

Ejemplo 2

25 61,5 g de la sal disódica del producto de copulación de ácido o-sulfanílico diazotado con ácido 2-(N-4,6-dicloro-s-triazinil-2-)-aminonafteno-5-sulfónico-7 se mezclan con 6,8 g de un tampón de ácido succínico, que se obtuvo por mezcla de 100 g de succinato disódico con 3 g de ácido succínico. El preparado de colorante obtenido posee muy buena estabilidad al almacenamiento.

En lugar de 100 g de succinato disódico se pueden emplear para la obtención de la mezcla tampón también 120 g de succinato dipotásico.

Ejemplo 3

5 A una suspensión de 29,8 g de cloruro cianúrico
en 400 g de hielo/agua se agregan 46 g de ácido 1-amino-8-
nafteno-3,6-disulfónico. El pH se mantiene con aproximada-
mente 150 g de una solución de 46,4 g de ácido maléico en
10 200 cc de lejía sódica 4-n o bien 200 cc de lejía potásica
4-n en 3,5 a 4 a una temperatura de 0 a 5°C. Terminada la
reacción y clarificación se copula a un pH de 5 a 6 y unos
5°C con solución de cloruro bencenodiazónico, obtenido en
la forma usual de 13,5 g de anilina, bajo adición de unos
15 25 g de bicarbonato sódico. Terminada la copulación se
ajusta el pH mediante adición de ulterior tampón de malei-
nato a 6,1 - 6,5 y el colorante se sala mediante adición
de unos 200 g de cloruro sódico, a continuación se separa
por succión y se seca a 40°C. El preparado de colorante ob-
tenido presenta una estabilidad al almacenamiento mejor
20 que un producto correspondiente preparado sin el tampón de
maleinato, sólo con solución de sosa como base.

Ejemplo 4

Si el producto de condensación primario de cloru-
ro cianúrico se prepara con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-
25 3,6-disulfónico según el ejemplo 3 empleando 75 cc de solu-
ción de sosa al 20 % en lugar del tampón de maleinato, se
puede obtener un colorante de igual estabilidad al almacena-
miento si durante la copulación con el cloruro bencenodiazó-

nico además de bicarbonato sódico se emplean unos 100 cc de una solución de maleinato disódico 4-molar para ajustar el pH de la copulación a 6,1 - 6,5.

Ejemplo 5

5 Si el producto de condensación primario de cloruro cianúrico con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico según el ejemplo 4 se hace reaccionar empleando solución de sosa para la condensación y empleando carbonato sódico para la copulación con cloruro benzenodiazónico, se puede, después de agregar 100 cc de una solución de 100 g de ácido itacónico en 200 cc de lejía sódica 10-n, obtener por secado por pulverización un preparado de colorante de muy buena estabilidad al almacenamiento.

Ejemplo 6

15 Se agitan 39,2 g de 2-cloro-4-anilino-6-(3'-amino-4'-sulfoanilino)-s-triazina con 600 cc de agua, después de lo cual se agrega suficiente carbonato sódico para mantener la mezcla neutro con respecto al tornasol. Se agregan entonces 30 cc de ácido clorhídrico 10-n y la temperatura se mantiene entre 15 y 20°C. Se agrega lentamente una solución acuosa de nitrito sódico hasta que exista un ligero exceso 5 minutos después de la última adición. A continuación se agrega una solución, que contiene 30 g de cristales de acetato sódico en 160 cc de agua. Después se agrega a la mezcla, en el transcurso de 30 minutos, una solución que contiene 25 21,5 g de 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona en 200 cc de agua y que mediante adición de hidróxido sódico se ajustó a un pH de 6,5. La mezcla se agita a 10 - 15°C durante la noche, se separa por filtración y se mezcla con 12 g de un

tampón obtenido por secado por pulverización de una solución de 69,2 g de ácido itacónico en 100 cc de lejía sódica concentrada. Después de secar la mezcla a 30°C se obtiene un preparado de colorante de buena estabilidad al almacenamiento.

Ejemplo 7

32 g de bromuro cianúrico se disuelven en 280 g de dioxano a 65°C. La solución se vierte en una mezcla agitada de 200 cc de agua y 320 g de hielo desmenuzado, y la suspensión de bromuro cianúrico así obtenida se mezcla en el transcurso de 40 minutos con una solución que contiene 60,3 g de la sal trisódica de 1-amino-2,3',5-trisulfo-4-(4'-amino-anilino)-antraquinona en 1200 cc de agua. La mezcla se agita a una temperatura inferior a 5°C durante 5 horas. Durante este período de tiempo se le agrega a la mezcla de reacción, de vez en cuando, solución de carbonato sódico para mantenerla neutro con respecto al tornasol. Se agrega entonces una solución que contiene 15,5 g de ácido maléico en 50 cc de lejía sódica 5-n.

A continuación se agregan 40 g de cloruro sódico, y la mezcla se agita durante 30 minutos. El colorante azul precipitado se separa por filtración, se lava sobre el filtro con solución de agua salina al 20 % y se deja gotear bien. La pasta obtenida se mezcla a fondo con 15 g de un tampón de ácido succínico, compuesto de 14,4 g de succinato disódico y 0,6 g de ácido succínico. A continuación se seca a 30°C.

N O T A .-

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para estabilizar preparados de colorantes reactivos de halógenotriazina, o bien mezclas de tales colorantes, que contienen un grupo triazin-2-ilamino sustituido por, como mínimo, un átomo de halógeno en el anillo triazinílico, caracterizado porque a los colorantes o a las mezclas de colorantes antes o durante su preparación o después del aislamiento de la mezcla de reacción como agente tampón se le agrega un tampón de ácido carboxílico, que mantiene en la solución acuosa un pH entre 5,0 y 8,0.

10
15
20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente tampón se agrega una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos polibásicos, saturados o insaturados, y sus sales alcalinas o amónicas, o de ácidos carboxílicos alifáticos polibásicos, saturados o insaturados y carbonatos alcalinos o carbonatos amónicos, o una mezcla de sales de ácidos carboxílicos polibásicos, de los cuales, como mínimo, un componente presenta, como mínimo, un grupo ácido libre, en solución o en estado sólido, que en la solución acuosa mantenga un pH de 5 a 8.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean ácidos carboxílicos alifáticos, polibásicos, saturados o insaturados, en caso dado sustituidos, con 2 a 8 átomos de carbono.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la mezcla tampón se aplica en una cantidad de un 1 a 25 %, especialmente de un 5 a 15 %, referido

al peso del colorante.

5.- Procedimiento para estabilizar preparados de colorantes reactivos de halógenotriazina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

1976
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

JIMÉNEZ AGUIRRE Y ROJAS

p. Firmado: L. Guata Fernández

