

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A I
(21)	455034	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	14 ENE 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 01 470.0	16.1.76	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(48) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B 27/02	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE CONDENSACION.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Fritz Puchner, Horst Nickel.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de colorantes de condensación de la serie ácido estilbenazo- o bien azoxisulfónico por condensación alcalina de sales sódicas de ácidos nitroarilsulfónicos, preferentemente de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico y, en caso dado, ulterior condensación a continuación con una amina (A) o un componente auxiliar (B), que se caracteriza porque las sales sódicas de los ácidos nitroarilsulfónicos pobres en ácido sulfúrico, preferentemente del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico, se condensa en proporción aproximadamente molar 1 : 1 con lejía sódica a 40 hasta 125°C, preferentemente 70 a 105°C.

Un ulterior objeto de la invención es un procedimiento en un solo recipiente para la preparación de nuevas formulaciones de tñido con los colorantes de condensación anteriormente mencionados, caracterizado porque la mezcla obtenida después de la condensación se neutraliza, en caso dado con alargadores se ajusta a la intensidad de color deseada y a continuación, sin aislamiento intermedio, en caso dado después de diluir, se somete a un secado por pulverización, así como a las formulaciones de tñido así preparadas. El secado por pulverización puede, en caso dado, ser seguido en la forma usual de un tratamiento para eliminar las fracciones pulverulentas.

Las formulaciones de tñido obtenidas de esta manera de los colorantes de condensación de la serie ácido estilbenazo- o bien azoxisulfónico son excelentemente adecuadas para tñir fibras vegetales y materiales tales como algodón y papel según procedimientos usuales conocidos. Su preparación presenta con respecto a los procedimientos hasta ahora conocidos un significativo progreso, tanto económica como también ecológicamente.

Los colorantes de condensación de la serie ácido

estilbenazo- o bien -azoxisulfónico ya se conocen desde hace tiempo y se describen, por ejemplo, en Colour Index 3ª edición (1971), tomo 4, páginas 4365 hasta 4371 bajo los números de constitución 40 000 hasta 40 006, 40 015, 40 025, 40 030, 5 40 045, 40 050, 40 055, 40 065, 40 066, 40 070, 40 205, 40 210, 40 215, 40 220, 40 225, 40 230, 40 235, 40 240, 40 245, 40 260, 40 265, 40 270, 40 275, 40 290, 40 291 y 40 295.

Los procedimientos hasta ahora conocidos para la preparación de estos colorantes de condensación partían, debido a 10 su preparación, de ácidos nitroarilsulfónicos con un alto contenido en ácido sulfúrico y se trabajaba con grandes excesos de lejía sódica. Las mezclas de reacción así obtenidas resultaban de difícil aislamiento y, sin un aislamiento intermedio, no se podían someter al secado por pulverización. Con el procedimiento 15 de la presente invención se pueden eliminar estas dificultades.

Los ácidos nitroarilsulfónicos pobres en ácido sulfúrico necesarios para el procedimiento de la presente invención no deberán contener más de aproximadamente 3 g de ácido sulfúrico en 100 g de ácido nitroarilsulfónico. Además del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico ya indicado son de mencionar como ácidos 20 nitroarilsulfónicos además el ácido dinitroestilbendisulfónico o el ácido dinitrodibencildisulfónico así como las mezclas de los componentes mencionados.

La lejía sódica se puede emplear como solución acuosa 25 5- hasta 20-molar, preferentemente 10- a 20-molar.

El tiempo de reacción depende de la clase de la condensación. Si se condensa sólo ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico, entonces son suficientes de 3 a 8 horas, preferentemente 4 horas, para lograr un colorante amarillo del tipo C.I. Direct Gelb 11. 30 Si se agrega un componente auxiliar (B), por ejemplo, glucosa,

azúcar de caña, formaldehído, glicerina o hipoclorito sódico, y para la ulterior condensación se emplea un componente amino (A), entonces se precisará por lo general un tiempo de reacción más largo desde unas 4 hasta 20 horas, preferentemente de 6 a 14 horas. Como componentes amino (A) entran en consideración los compuestos amino aromáticos, tales como p-fenilendiamina, p-aminofenol, ácido dehidrotiotoluidinsulfónico, ácido m- o p-aminobenzo- o -bencenosulfónico, preferentemente, sin embargo, los compuestos aminoazólicos, por ejemplo, ácido 4-amino-azobenceno-4'-carboxílico o -sulfónico, ácido 4-aminoazobenceno-3'-sulfónico, ácido 4-aminoazobenceno-3,4'-disulfónico, ácido 4-amino-2-metil- ó -3-metoxiazobenceno-3'- ó -4'-sulfónico, ácido 4-amino-2-metil-5-metoxi- ó -2,5-dimetil-azobenceno-3'- ó -4'-sulfónico, ácido 4-amino-2-metil-4'-5-dimetoxiazobenceno-3'-sulfónico ó 4-amino-1-(4-sulfofenilazo)-naftalina.

Después de la reacción de condensación se ajusta el colorante, bien directamente a la temperatura de reacción o después de enfriar, con un ácido mineral fuerte, preferentemente ácido clorhídrico, a un pH de 7. Con ello se interrumpe, por una parte, en el momento deseado la reacción de condensación y por la formación de la sal sódica del ácido mineral, preferentemente cloruro sódico, se crea la condición previa para el secado por pulverización deseado.

A continuación de la neutralización se efectúa la graduación de la suspensión del colorante con los agentes de graduación usuales y colorantes tonalizadores para obtener los productos conformes a los tipos en la intensidad de color y en la tonalidad.

Como agentes de graduación se emplean, en primer lugar, sales de ácidos minerales, preferentemente cloruro sódico o clo-

ruro potásico, pero asimismo agentes auxiliares, tales como humectadores, y en caso dado pequeñas cantidades de agentes despolvantes. Después se somete la mezcla de colorante graduada sin ningún aislamiento intermedio al secado por pulverización según los procedimientos conocidos, ajustándose en caso de que en caso dado la suspensión sea demasiado viscosa, a la viscosidad deseada mediante dilución con agua. Preferentemente se trabaja con un secador de tobera para dos materiales, cuyas temperaturas de entrada se encuentran entre 180 y 350°C, preferentemente 250 y 300°C. Las temperaturas de salida del gas portador se encuentran en la zona de 80 hasta 150°C, preferentemente 90 hasta 120°C.

Según las indicaciones de la literatura contienen los colorantes de condensación de la serie estilbenazo- o bien -azoxi agrupaciones sensibles, tales como los grupos estilbeno o bien estilbendibencilo, que se modifican fácilmente por oxidación y grupos nitro, que, por una parte, son ellos mismos agentes oxidantes y, por otra parte, tienen la tendencia a reaccionar cuando se calientan. La ventaja en la preparación de las formulaciones de colorante según la presente invención se basa, por una parte, en el hecho de que como resultado de la eliminación de un aislamiento intermedio se evitan las pérdidas que necesariamente ocurren. Por otra parte, era sorprendente que como resultado de la eliminación del aislamiento intermedio hasta ahora usual se mantenga asimismo apropiadamente la calidad de los colorantes, ya que la condensación da como resultado colorantes de longitud de onda de distinta magnitud. El empleo de sólo aproximadamente un mol de lejía sódica para la condensación de las sales del ácido nitrotoluenosulfónico trae consigo que, contrario al empleo de una mayor cantidad de lejía sódica,

los colorantes oligómeros estén impurificados en menor proporción con productos teñidos de bajo peso molecular. Finalmente, el empleo de lejía sódica es económicamente ventajoso sobre el hidróxido de litio y de tetrametilamónio.

5 Las ventajas ecológicas del procedimiento y de los productos
consiste en que mediante el empleo de lejía sódica en una proporción molar de aproximadamente 1 : 1, referido al ácido nitroarilsulfónico, se forma sólo una cantidad relativamente reducida de sal común ecológicamente compatible, que se queda en
10 la formulación del colorante.

Las formulaciones de colorante según la presente invención son formulaciones colorantes estables, oscuras, de buena fluidez, no higroscópicas y de buena solubilidad.

Ejemplo 1

15 1085 g (5 moles) de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico se disuelven en forma de una torta de prensado húmeda al 77 % (contenido en H_2SO_4 : unos 1,8 g/100 g) en 1,5 l de agua y se somete con 1050 g de lejía sódica aproximadamente 10-n (aproximadamente 30 % de NaOH) en la forma usual a 75 hasta 78°C durante
20 te 4 horas a una autocondensación.

Después de agregar otros 1,5 l de agua y enfriar a unos 60°C se neutraliza con aproximadamente 390 g de ácido clorhídrico aproximadamente 10-n (aproximadamente 30 % de HCl). La suspensión de colorante neutra se ajusta después de determinar
25 el contenido en seco con 285 g de sal común a la intensidad de color descada y se seca en el secador de toberas para dos materiales. Después de mezclar con un agente desempolvador se obtiene una formulación de colorante pulverulenta, que corresponde al Direct Yellow 11, Colour Index Nº 40.000, y que tiñe las fi-

bras vegetales (papel, algodón y similares) en tonalidad amarillo tirando a rojo.

Ejemplo 2

5 1085 g (5 moles) de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico se disuelven en la forma descrita en el ejemplo 1 en 1,5 l de agua y se somete con 1050 g de lejía sódica aproximadamente 10-n durante 4 horas a 75 hasta 78°C a la autocondensación. Se agregan 0,5 l de agua y 180 g (0,65 moles) de ácido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico en forma de una torta de prensado húmeda aproximadamente al 49 %. La mezcla de reacción se hierve durante 2 horas bajo reflujo.

15 Después de agregar 1,25 l de agua y enfriar a unos 70°C se neutraliza con aproximadamente 450 g de ácido clorhídrico aproximadamente 10-n (aproximadamente 30 % de HCl). La suspensión de colorante neutra se ajusta después de determinar el contenido en seco con unos 600 g de sal común a la intensidad de color deseada y se seca en el secador de tobera de dos materiales. Después de mezclar con el agente desempolvador se obtiene una formulación de colorante pulverulenta, que tiñe las fibras 20 vegetales (papel, algodón y similares) en tonalidades naranja tirando a amarillo.

Ejemplo 3

25 El ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico empleado en los ejemplos 1 y 2, con un contenido en H_2SO_4 de 1,8 g/100 g se obtiene como sigue:

300 g de una torta de prensado húmeda de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico con un contenido en ácido sulfúrico de aproximadamente 10,3 g/100 g de ácido nitrotoluenosulfónico se agi-

tan con 41 g de agua durante 4 horas. A continuación se aísla de la pulpa de cristal la sustancia sólida mediante succión. Se obtienen 250 g de una torta de prensado acuosa al 80 % del grado de pureza arriba indicado.

- 5 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

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes de condensación de la serie ácido estilbenazo- o bien -azoxisulfónico por condensación alcalina de sales sódicas de ácidos 5 nitroarilsulfónicos, preferentemente de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico y, en caso dado, ulterior condensación a continuación con una amina o un componente auxiliar, caracterizado porque las sales sódicas de los ácidos nitroarilsulfónicos pobres en ácido sulfúrico, preferentemente del ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico, se condensan en proporción molar aproximada de 1 : 1 con 10 lejía sódica a 40 hasta 125°C, preferentemente 70 hasta 105°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla obtenida después de la condensación se neutraliza, en caso dado se ajusta con agentes graduadores a la 15 intensidad de color deseada y a continuación, sin aislamiento intermedio, en caso dado después de diluir, se somete al secado por pulverización.

3.- Procedimiento para la preparación de colorantes de condensación, tal y como queda sustancialmente descrito en la 20 presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOYET
D. P. Firmado: L. Gomez Acebo y Moyet

