

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	464845	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

Case 1-10866/CLY 16<sup>re</sup>

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	51462/76		9 Diciembre 1976		Inglaterra

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PREPARADO LIQUIDO DE COLORANTE AZOICO"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. John David Hildreth David Geoffrey Haslam

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

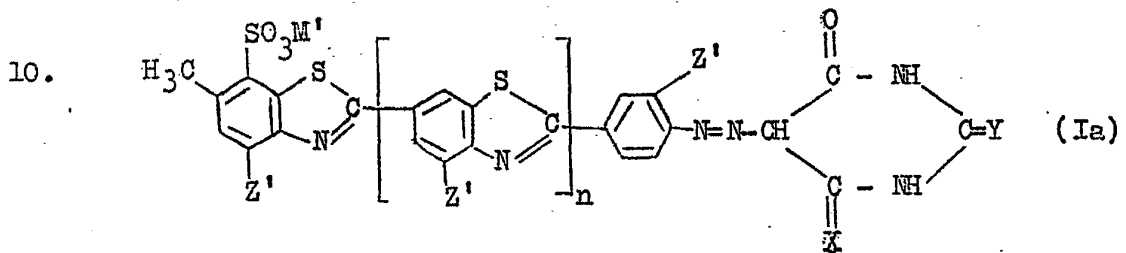
UNE A - 4 MOD. 3106

- 5 JUL. 1978

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a soluciones estables y muy concentradas de preparados colorantes, a un procedimiento mejorado para producirlos y asimismo a su uso para teñir fibras textiles y especialmente material de papel.

Se sabe que los colorantes 2-fenilbenzotiazol-monoazoicos, amarilloverdosos hasta anaranjados y solubles en agua, de la fórmula general



(en la que

15. X es O o NH,  
Y es O o S,  
Z' es H o CH<sub>3</sub>,  
n es 0 o 1 y  
M' es H, Li, Na, K, NH<sub>4</sub> o amonio sustituido)

20. son especialmente valiosos para teñir fibras textiles y sobre todo papel; véase por ejemplo la patente norteamericana 3.726.851, la patente británica 1.344.000 y la patente británica 1.333.023.

25. Estos colorantes tienen excelente substantividad y fuerza de colorido sobre el papel, al mismo tiempo que buena lixiviación, buena resistencia a la

luz y resistencia a los álcalis y a los ácidos. Se los ha producido en forma sólida y algunos de ellos también en forma líquida, por ejemplo en forma de soluciones de las sales de litio.

5. En el aspecto de la manipulación y el uso, los preparados líquidos de colorante muy concentrados ofrecen ventajas de diversa índole en comparación con los preparados de colorante secos. Sin embargo, la fabricación de tales preparados
10. líquidos concentrados suele ir asociada con dificultades porque los colorantes utilizados como productos de partida han sido obtenidos en muchos casos precipitándolos por salificación y en consecuencia contienen una proporción considerable de sales
15. (electrólitos) que a veces son desventajas para la composición de preparados líquidos y cuya presencia puede tener influencia perniciosa en la estabilidad de dichas soluciones:

20. Se sabe además que para fabricar, por ejemplo, soluciones estables y muy concentradas de colorantes por procedimientos ideados especialmente, con el fin de superar los inconvenientes que se han mencionado no se precipita el colorante por salificación de la mezcla reaccional antes de su uso y por
25. consiguiente la solución de él contiene menor proporción de electrólitos. Esta técnica de fabricación ha sido aplicada, por ejemplo, para obtener una solu-

ción del colorante de la fórmula Ia en que X e Y son O, Z es H, M' es litio y n es 0. Pero la estabilidad de esta solución que contiene la sal de litio es insatisfactoria a las temperaturas normales de almacenamiento.

5.

Hasta ahora no se habían sabido componer preparados líquidos de colorantes de la fórmula I que fuesen estables por debajo de los 50° C y que se mantuvieran líquidos al ser sometidos a almacenamiento con las temperaturas que normalmente se hallan en almacenes y similares, o sea entre -15 y 30° C. A estas temperaturas, los preparados de la práctica anterior asumen rápidamente la forma de una lechada y al cabo de algunas semanas de almacenamiento se produce la sedimentación de los sólidos suspendidos; por ejemplo, se ha estimado (con empleo de una centrifugadora) que al cabo de seis semanas de almacenamiento se ha separado de las muestras de laboratorio de las preparaciones de la práctica anterior alrededor del 20 % en peso de la materia sólida. Tal sedimentación en un preparado líquido de colorante constituye una desventaja considerable para el cliente, porque, por ejemplo, se introducen variaciones en la fuerza de colorido y la preparación en sí resulta difícil de bombear y/o dosificar con precisión. En el mejor de los casos, estos preparados exigen ser recalentados a 40° C y más para obtener homogeneidad.

10.

15.

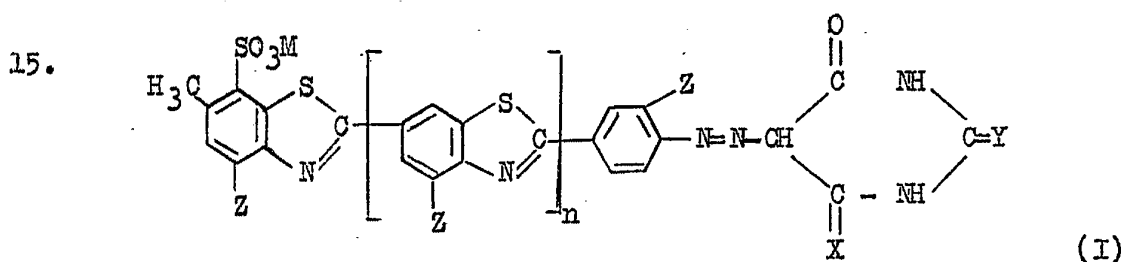
20.

25.

Los preparados líquidos de colorante a que se refiere este invento son soluciones auténticas a todas las temperaturas superiores a  $-15^{\circ}$  C y se mantienen como soluciones durante el almacenamiento.

5. Ni siquiera a las temperaturas por debajo de 0 se produce sedimentación, y aunque las preparaciones asuman gran viscosidad, se vuelven libremente fluibles al ser descongeladas.

10. Este invento proporciona soluciones acuosas estables y concentradas de sales amónicas terciarias, hidrosolubles, de colorantes azoicos, las cuales comprenden una mezcla de colorantes de la fórmula I



20. en la que

X es O o NH,

Y es O o S,

Z es independientemente H o alquilo inferior de  $C_{1-4}$  (de preferencia, metilo),

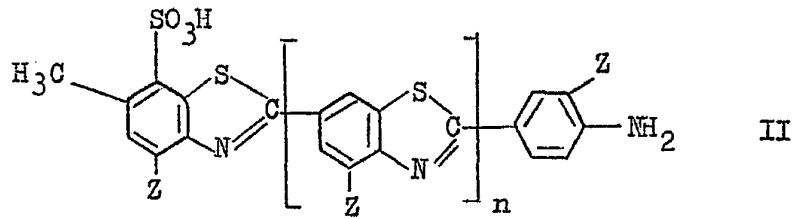
25.  $\underline{n}$  es 0, 1 y  $>1$  y

M es un grupo de amonio terciario sustituido,

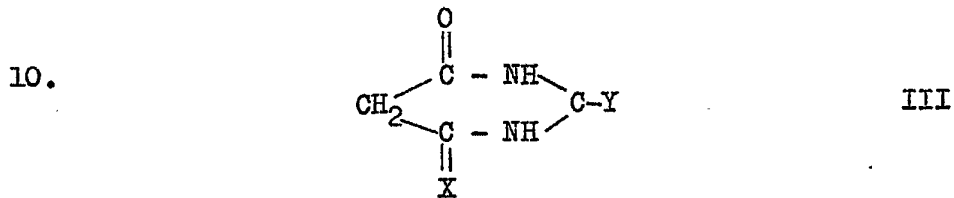
mezcla en la cual el componente principal es el colorante en el que  $n$  representa 0, y asimismo un método para la preparación de estas soluciones.

- Los colorantes de este invento manifiestan tautomería en su porción pirimidínica, como cabía esperar de la bien conocida tautomería de los compuestos pirimidínicos que se emplean como agentes de copulación al preparar aquéllos. De la fórmula estructural general que se ha expuesto antes y de las fórmulas estructurales para los compuestos específicos que se exponen más adelante los expertos en la materia podrán deducir sin dificultad las otras formas tautoméricas posibles. Por consiguiente, aunque por motivos de conveniencia y claridad se describa aquí una forma tautomérica únicamente, se hace referencia en concreto también a las otras formas (que son los mismos compuestos que están descritos), como es lógico.
5.                   tan tautomería en su porción pirimidínica, como cabía esperar de la bien conocida tautomería de los compuestos pirimidínicos que se emplean como agentes de copulación al preparar aquéllos. De la fórmula estructural general que se ha expuesto antes y de las
10.                   fórmulas estructurales para los compuestos específicos que se exponen más adelante los expertos en la materia podrán deducir sin dificultad las otras formas tautoméricas posibles. Por consiguiente, aunque por motivos de conveniencia y claridad se describa aquí
15.                   una forma tautomérica únicamente, se hace referencia en concreto también a las otras formas (que son los mismos compuestos que están descritos), como es lógico.

- Las nuevas soluciones acuosas, estables y concentradas, de sales de amonio terciario hidrosolubles de colorantes azoicos a las que se refiere este invento se preparan diazoando una mezcla amínica bruta obtenida sin purificación por sulfonación del producto destilado procedente, por ejemplo, de la reacción de p-toluidina y/o 2,4-xilidina y azufre en presencia de carbonato sódico, producto que contiene
20.                   este invento se preparan diazoando una mezcla amínica bruta obtenida sin purificación por sulfonación del producto destilado procedente, por ejemplo, de la reacción de p-toluidina y/o 2,4-xilidina y azufre en presencia de carbonato sódico, producto que contiene
25.                   como componente principal una amina de la fórmula II



5. en la que  
Z y n tienen la misma definición que antes,  
y haciendo reaccionar la sal de diazonio resultante  
con un compuesto de la fórmula III

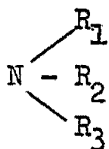


- en la que
15. X e Y tienen la misma definición que antes,  
en presencia de una amina terciaria capaz de formar  
sal y, optativamente, de otros agentes auxiliares  
que refuercen las propiedades de los preparados de  
colorante líquidos.
20. En la amina de la fórmula II, n es de  
preferencia 0. Una mezcla de aminas especialmente  
apta para usar como componente diazoico de la fórmula  
II en el procedimiento de este invento es el ácido  
dehidrotio-p-toluidinsulfónico [2-(4-aminofenil)-6-
25. -metil-7-sulfo-benzotiazol] bruto, obtenido sin puri-  
ficación por sulfonación del producto destilado (con  
el fin de excluir el exceso de p-toluidina; destila-

- ción a 760 → 40 mm, 220 a 290° C) de la reacción de p-toluidina y azufre en presencia de carbonato sódico, que además de ácido dehidrotio-p-toluidinsulfónico bruto contiene como componentes menores ácidos sulfónicos de primulina y primulinas superiores (alrededor del 25 %) y un 5 % de derivados desconocidos.
- 5.

- Para producir dehidrotio-p-toluidina pura, la mezcla amínica bruta que se ha descrito antes tendría que ser sometida, después de la exclusión de la p-toluidina en exceso, a destilación ulterior en vacío casi absoluto (<1 Torr), a temperatura de 240-310° C. Con el uso de la "mezcla amínica" bruta a que se refiere este invento es posible omitir esta destilación onerosa que se necesita para obtener dehidrotio-p-toluidina pura. Resulta sorprendente, en efecto, que el producto que se obtiene en virtud de este invento sea una solución auténtica a todas las temperaturas superiores a -15° C, mientras que las preparaciones líquidas conocidas en la práctica anterior, preparadas con dehidrotio-p-toluidina pura como material de partida, son lechadas a temperaturas por debajo de 50° C.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las aminas terciarias que resultan aptas para la formación de sales amónicas con los compuestos de la fórmula II pueden ser, por ejemplo, las de la fórmula IV
- 25.



(IV)

en la que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  denotan, independientemente uno de otro, metilo, etilo, metoxietilo o, en especial, hidroxietilo, además de que

5.

$R_2$  y  $R_3$  junto con el átomo de nitrógeno pueden formar también un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina.

10.

Ejemplos apropiados son las trialquilaminas tales como la trimetilamina o trietilamina, la trietanolamina, la monoetanoldimetilamina, la trimetoxietilamina o la pirrolidina N-alkilada, la piperidina, la N-metilpiperidina, la morfolina, la N-metilmorfolina, la tiomorfolina, el 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano o la hexametilentetramina. Se prefiere la trietanolamina.

15.

20.

Otros agentes auxiliares que pueden estar presentes optativamente son las aminas secundarias tales como la dietanolamina y/o las amidas de ácidos inorgánicos u orgánicos, de preferencia amidas de ácido carboxílico, por ejemplo las de ácidos carboxílicos monobásicos o dibásicos, tales como las amidas de ácidos carboxílicos con 8 átomos de carbono a lo sumo y preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, como la formamida, la acetamida, la amida de ácido propiónico y la amida de ácido butírico, lo mismo que la diamida de ácido malónico. La urea y los deri-

25.

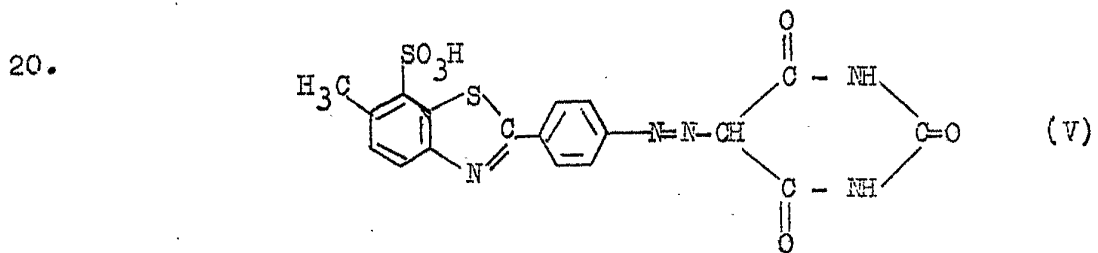
- vados ureicos resultan particularmente aptos; además de la propia urea, son ejemplos los compuestos de alquilurea substituídos o insubstituídos, tales como la metilurea y la etilurea, la N,N'-dimetilurea y las dihidroxialquilureas. Son apropiados además la guanidina y sus derivados, como la metilguanidina. También pueden usarse formamidas tales como la alquilformamida (por ejemplo, metil- o dimetil-formamida), lo mismo que amidas o díamidas de ácido sulfónico.
- 5.
10. Agentes auxiliares particularmente apropiados son la dietanolamina, la urea y los derivados de urea, que pueden añadirse a las soluciones de este invento para impartirles todavía más estabilidad.
- Otros agentes auxiliares son, por ejemplo,
15. los agentes antiespumantes.
- La composición de soluciones concentradas estables se realiza de la manera más conveniente diazoando en solución acuosa la mezcla amínica bruta a temperatura inferior a 20° C. Después de filtrar la
20. mezcla obtenida de compuesto diazoico, se empasta con agua y hielo la torta de filtro y se agrega el componente copulante, a lo que sigue la adición rápida de la amina terciaria y de hielo suficiente para mantener la temperatura a menos de 25° C. Una vez terminada la copulación, pueden añadirse los auxiliares
25. que se deseen y filtrarse la solución resultante, para eliminar cualquier impureza sólida.

Se obtienen soluciones muy concentradas, que son almacenables a la temperatura del ambiente por varios meses a lo menos.

5. Las soluciones concentradas de sales amónicas terciarias de colorantes 2-fenilbenzotiazol-monoazoicos que se obtienen de acuerdo con este invento contienen:

- a) 5 a 25 %, y especialmente 10 a 20 %, de una sal amónica terciaria de una mezcla de colorantes que comprende a lo menos 70 % de un colorante de la fórmula I, mientras el porcentaje restante está constituido por material de partida y otros productos de reacción,
  - b) 40 a 70 % de agua y
  - c) 0 a 30 % de uno o más agentes auxiliares.
- 10.
- 15.

Una formulación líquida de colorante conforme al invento que es particularmente valiosa contiene como componente principal un colorante de la fórmula V



(sal trietanolamínica)

25. que se ha obtenido de ácido dehidrotio-p-toluidinsulfónico (o sea la amina de la fórmula II en que  $n$  es 0 y  $Z$  es H) bruto, diazoado, copulado con ácido barbitúrico en presencia de trietanolamina.

- Estas soluciones muy concentradas resultan estables en reposo prolongado a la temperatura del ambiente y no son afectadas por la congelación. El colorante no cristaliza ni se descompone. Las soluciones son miscibles en cualquier proporción con el agua o, en parte, también con disolventes orgánicos apropiados y pueden ser añadidas con facilidad mediante un dispositivo dosificador. Son aptas sobre todo para fabricar soluciones colorantes para teñir el papel, especialmente en la masa, y para teñir géneros textiles, tales como las fibras celulósicas; pero pueden utilizarse asimismo para otros fines. No obstante, según la solubilidad del colorante que se obtenga de acuerdo con este invento, el colorante puede también hallarse presente totalmente o en parte como dispersión estable.
- 5.
- 10.
- 15.

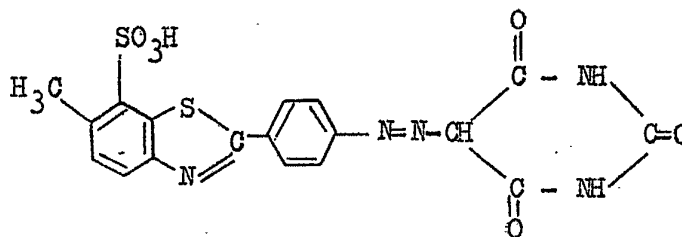
- Resulta sorprendente que las formulaciones líquidas de colorante preparadas según este invento sean homogéneas y no adolezcan de las desventajas de las preparadas a partir de ácido dehidrotio-p-toluidinsulfónico puro, las cuales dan sedimentos en cuanto se hallan a menos de 50° C.
- 20.

- En el ejemplo que sigue, mientras no se haga constar otra cosa, las partes denotan partes en peso y los porcentajes se refieren al peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 25.

Ejemplo

Se prepara una formulación líquida concentrada que contiene como componente principal el colorante de la fórmula

5.



(sal trietanolamínica)

10.

procediendo así:

Con agitación, se añaden a 220 partes de agua alrededor de 32,0 partes de ácido dehidrotio-p-toluidinsulfónico bruto en forma de torta de filtro (lo que equivale a 24,0 partes de solución 5 N de

15.

nitrito sódico) y se calienta la mezcla a 30°. Se agregan a ella alrededor de 6,0 partes de solución al 50 % de hidróxido sódico, para impartir ligera alcalinidad al amarillo brillante, y luego se agita hasta disolución completa.

20.

Se enfría hasta 20° la solución empleando alrededor de 50,0 partes de hielo y se añaden 24,0 partes de solución 5 N de nitrito sódico, a lo que sigue la adición rápida de 34,2 partes de ácido clorhídrico (al 28 %) y de otras 60,0 partes de hielo para mantener la temperatura por debajo de los 20°.

25.

Se agita la mezcla a 15-20° durante 2 horas para diazoarla por completo y se separa de la solución el compuesto diazoico obtenido, pardoamarillento.

Se filtra el compuesto diazoico y se seca en todo lo posible la torta del filtro. No hay necesidad de lavar ésta para eliminar más sales.

5. Se empasta la torta de filtro diazoica con 25,0 partes de agua y 25,0 partes de hielo y se ajusta la mezcla a 200 partes en volumen a 10°. Se añaden a la mezcla 12,8 partes de ácido barbitúrico y a continuación, tan rápidamente como es posible, 37,6 partes de trietanolamina (al 85 %), dejando
10. que la temperatura suba hasta un máximo de 25° (se añaden alrededor de 30,0 partes de hielo para mantener la temperatura por debajo de los 25°). Durante 30 minutos se agita la mezcla para completar la copulación y luego se añaden 60,0 partes de dietanolamina,
15. se calienta la mezcla hasta 50° y se la mantiene a esta temperatura durante 10 minutos, con agitación, para asegurar la disolución completa.

20. Por último, se enfría la solución hasta 25-30° y se añaden 45,0 partes de urea. Puede filtrarse la solución de colorante, para eliminar cualquier impureza insoluble; después de ello se obtienen alrededor de 438 partes de una preparación con pH alrededor de 9,0, guardable a la temperatura del ambiente durante 6 meses por lo menos. Sobre el papel da tintaciones amarilloverdosas brillantes y sólidas a la luz.
- 25.

La solución resultante tiene la composición siguiente:

5. a) 13,8 partes aproximadamente de colorante  
(en forma de sal trietanolamínica),  
55,8 partes de agua,  
5,3 partes aproximadamente de trietanolamina  
(principalmente en forma de clorhidrato),  
13,7 partes de dietanolamina,  
10,3 partes de urea y  
1,1 partes de sales inorgánicas (NaCl)

b) Preparación del material de partida

10. El ácido dehidrotio-p-toluidinsulfónico  
bruto utilizado como material de partida se produce  
por la condensación de p-toluidina y azufre en presen-  
cia de carbonato sódico a temperatura de 190-220° C y  
con presión ligeramente positiva de 2 a 5 libras por  
15. pulgada cuadrada, durante 9 horas.

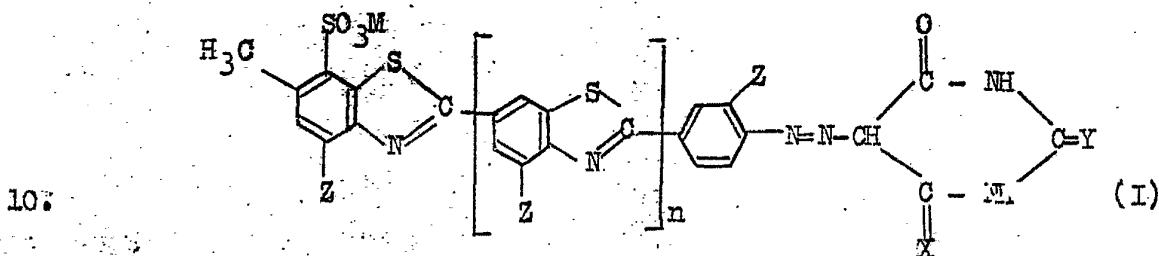
Se elimina luego el exceso de p-toluidina  
por destilación en vacío (presión atmosférica rebajada  
hasta 40 mm de Hg), a la temperatura inicial de 220°  
C y ascendiendo hasta un máximo de 285-290° C.

20. La mezcla amínica así producida se sulfona  
luego con óleum al 20 %, a 35-40° C, durante 8 horas,  
a lo que siguen las operaciones habituales de templa-  
miento en agua, filtración y lavado para arrastrar  
el exceso de ácido.

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se seclaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Un procedimiento para la obtención de un preparado líquido de colorante azoico, de la fórmula I



donde:

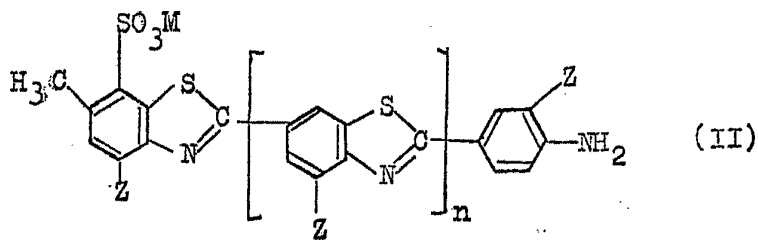
- 15.
- X    O o NH,
  - Y    O o S,
  - Z,   cada vez independientemente, H o alquilo inferior de C<sub>1-4</sub>,
  - n    cero, 1 y/o > 1 y
  - M    un grupo de amonio terciario substituido,

20.

25.

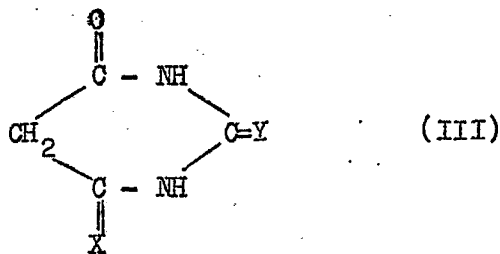
esencialmente en forma de solución acuosa concentrada y estable, y especialmente apta para teñir material de fibra celulósica ó papel, caracterizado por diazarse una composición amínica bruta, sin proceder a su purificación y formada por sulfonación del producto destilado procedente de la reacción de p-toluidina y/o 2,4-xilidina y azufre en presencia de carbonato sódico, y que contiene como componente principal una amina de la fórmula II

*B*



5. y hacerse reaccional la sal de diazonio contenida en el producto crudo resultante con un compuesto de la fórmula III

13.



15.

en presencia de una amina terciaria y, optativamente, de otros auxiliares, en cuyas fórmula II y III, los substituyentes tienen el mismo significado dado antes.

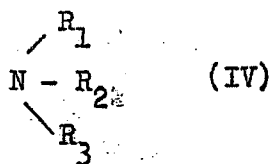
20.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización prefieren aquellas aminas de la fórmula II del producto crudo sulfonado en que cada Z representa independientemente H o CH<sub>3</sub> y n es cero.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en su realización se prefiere un compuesto de la fórmula III en que X e Y denotan cada uno O.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se seleccionan en calidad de amina terciaria en la última fase del tratamiento las de fórmula IV

5.



donde cada uno de los símbolos

10.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representa independientemente metilo, etilo, metoxietilo o, en particular, hidroxietilo y

15.  $R_2$  y  $R_3$  junto con el átomo de nitrógeno pueden formar también un anillo pirrolidínico, piperidínico, morfolínico o tiomorfolínico.

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que preferentemente la amina terciaria es una alcanolamina, más especialmente una trialcanolamina, y, en particular, la trietanolamina.

20. 6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en su realización participa también una amina secundaria, en especial la dietanolamina.

25. 7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en su realización participa también una amida, en especial urea.

8

8. Un procedimiento para la obtención de un preparado líquido de colorante azoico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 Diciembre 1977

p.a.

p. p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

to