

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

467.651

FECHA DE PRESENTACION

8-3-1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
775.935	9-3-1977	EE.UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO AZOICO POLIAMINOMETILADO"

71 SOLICITANTE (S)

STERLING DRUG INC. (241758 CASE 8105/A)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

90 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Patrick Joseph Jefferies y Nicholas Anthony Ambrosiano

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

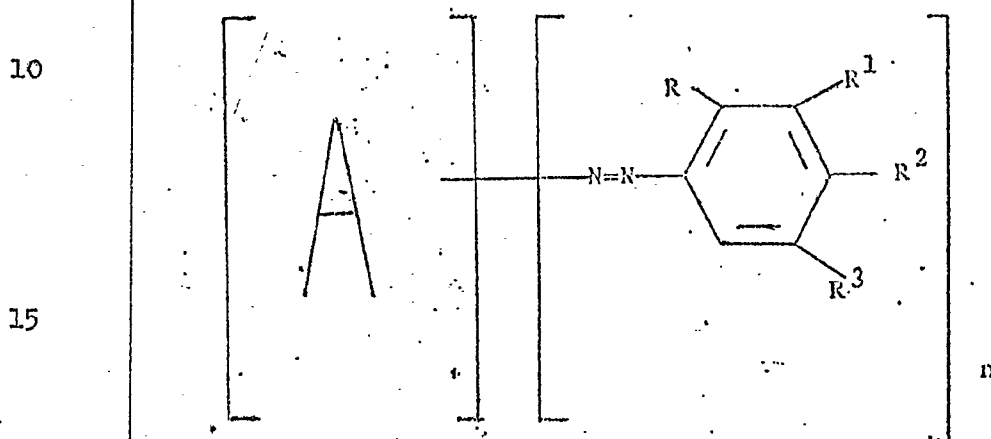
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.349)

1           La presente invención se relaciona con compuestos --  
azoicos, esencialmente compuestos disazoicos y monoazoi--  
cos, útiles como colorantes.

5           Los compuestos orgánicos conocidos como colorantes -  
directos son conocidos útiles como agentes colorantes pa-  
ra papel y telas. Dentro de este grupo de compuestos or-  
gánicos están los denominados colorantes azoicos y disa-  
zoicos solubles en agua y sus sales de adición de ácido.  
Sin embargo, hasta el presente los colorantes azoicos y -  
10          disazoicos solubles en agua conocidos y sus sales de adi-  
ción de ácido han sufrido de un número de deficiencias ---  
cuando se emplean como colorantes para colorear celulosa  
en la forma de pulpa blanqueada del tipo utilizada para -  
la producción de artículos de papel para el hogar tales -  
15          como servilletas de papel, toallas de papel, gasas facia-  
les etc. Por lo tanto, han demostrado escurrirse indesea-  
blemente fuera de los productos de papel coloreados con -  
los mismos cuando el artículo se pone en contacto con - -  
agua, leche, soluciones jabonosas y otras soluciones comu-  
20          nes del hogar. También han demostrado tener una substanti-  
vidad relativamente pobre hacia pulpa blanqueada y han su-  
frido de un bajo régimen y grado de escape desde solucio-  
nes que los contienen. Por lo tanto existe una necesidad  
de colorantes solubles en agua para colorear pulpa blan-  
25          queada que tengan elevada resistencia al escurrimiento, -  
buena sustantividad y un elevado régimen y un elevado gra-  
do de escape desde soluciones colorantes acuosas en los -  
cuales se utilizan. Se ha hallado sorprendentemente mez-  
clas de la presente invención que consisten en ya sea un  
30          compuesto monoazoicos o disazoicos en los cuales se han --

1 - introducido al azar grupos aminometilo y las sales de adi  
 5 ción de ácidos de los mismos poseen estas deseadas propie  
 dades por consiguiente están particularmente bien adapta  
 dos como colorantes para pulpa blanqueada.

5 La patente Belga Nº 838.280, que se concedió el 7 de  
 Agosto de 1976, describe una serie de compuestos que tie  
 nen la fórmula:



20 En general la invención se relaciona con nuevos com  
 puestos que resultan de un compuesto monoazoico o disazo  
 25 co que es poliaminometilado con un promedio de uno a ocho  
 grupos aminometilo por molécula en la mezcla resultante -  
 de dichos compuestos, siendo dichos compuestos útiles pa  
 ra colorear fibras naturales, material formador de fibras  
 sintéticas y materiales celulósicos como así también en -  
 la producción de papel, barnices, tintas, recubrimientos  
 y plásticos, y con las formas de sales de adición de ácido  
 de los compuestos azoicos poliaminometilados.

30 Un aspecto de la presente invención se relaciona con

1 un compuesto disazoico que es poliaminometilado y es pro-  
ducido en una mezcla de tales compuestos resultantes de -  
la poliaminometilación, teniendo dicha mezcla un promedio  
5 de  $x$  grupos aminometilo por molécula, en donde dicho com-  
puesto disazoico que tiene la fórmula:

10

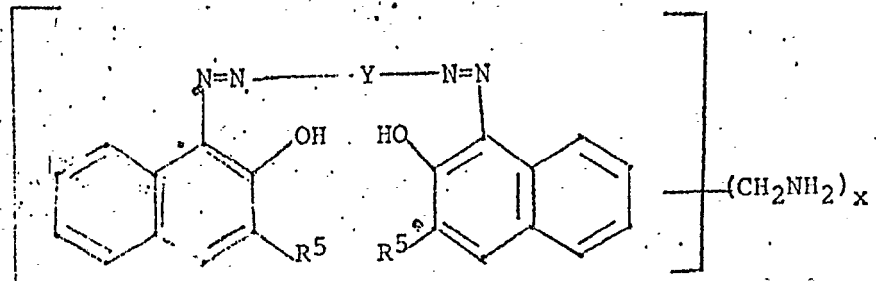
15

20

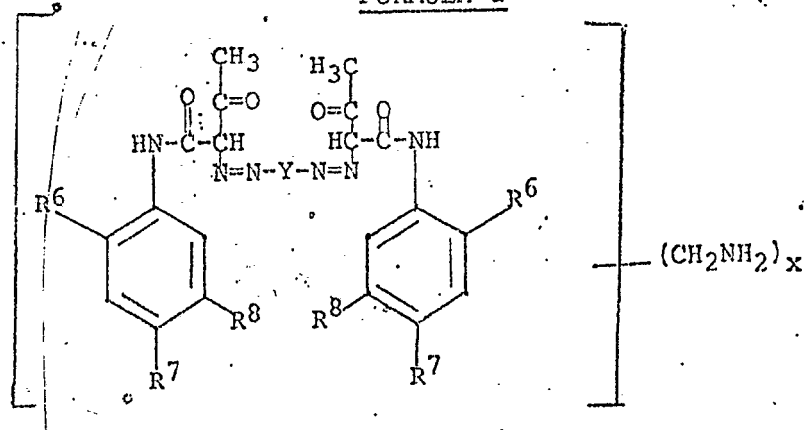
25

30

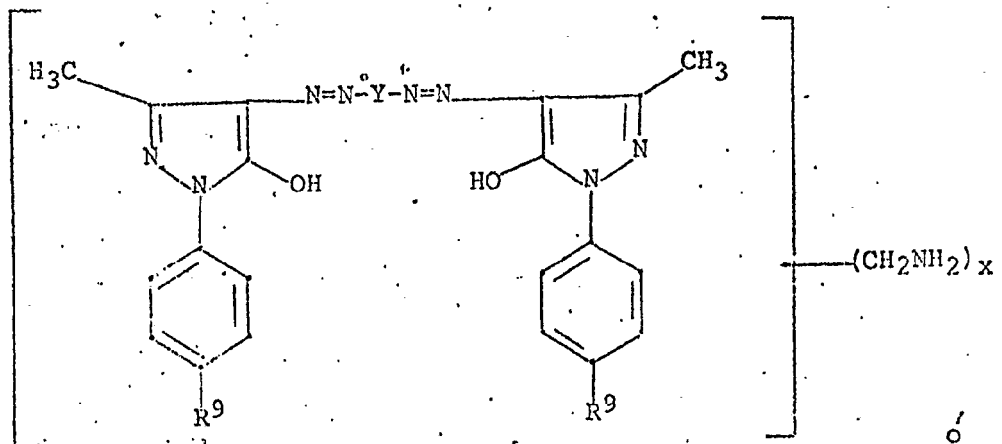
10038



FORMULA I



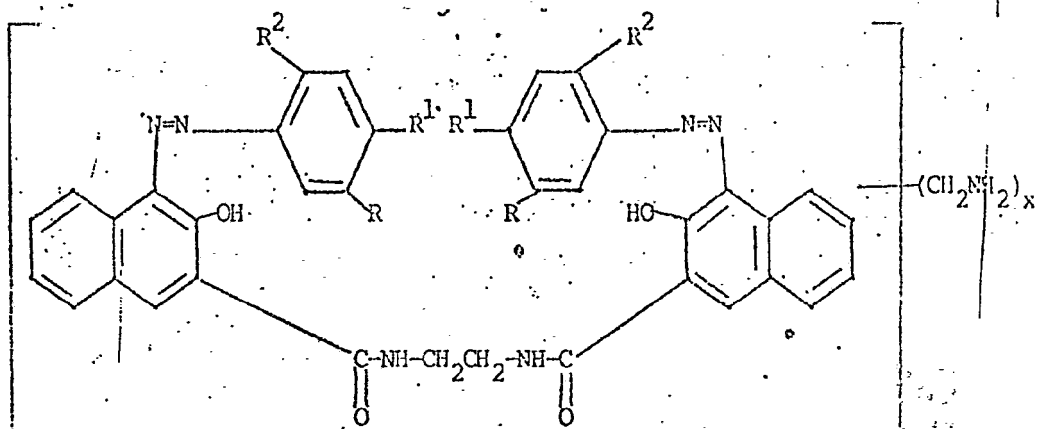
FORMULA II



FORMULA III

1

5

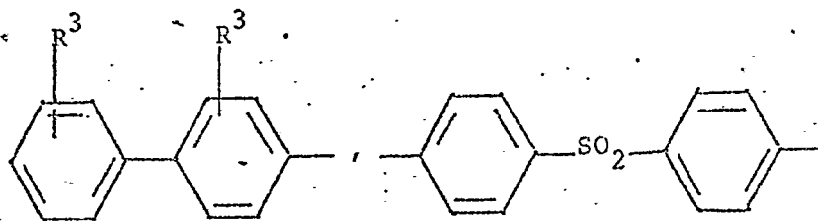


10

FORMULA IV

en donde x representa un número en la gama de 1 a 8 e Y representa un radical divalente que tiene la fórmula:

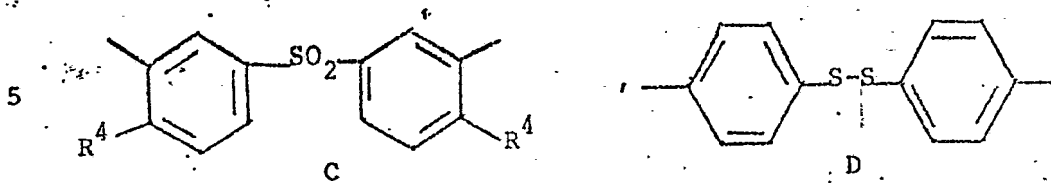
15



A

B

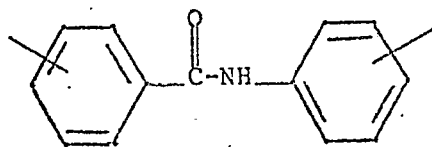
20



C

D

25



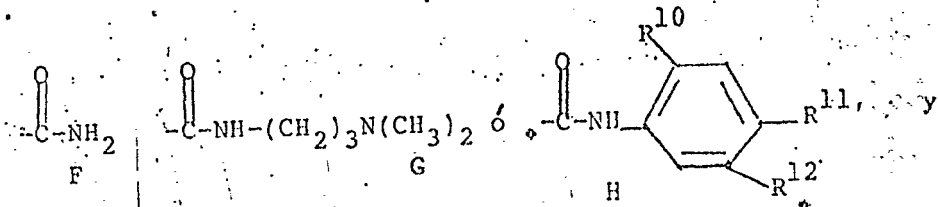
E

30

10038

1 R representa hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alquilo, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alcoxi o  
 2 N-fenilsulfamilo, R<sup>1</sup> representa hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alqui  
 3 lo, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alcoxi, halo, N-fenilsulfamilo, o 6-metilben  
 4 zotiazol-2-ilo, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> repre  
 5 sentan hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alquilo, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alcoxi o halo,  
 6 R<sup>4</sup> representa hidrógeno, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alquilo, C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alcoxi,  
 7 R<sup>5</sup> representa hidrógeno o un radical monovalente que tie  
 8 ne la fórmula:

10



15

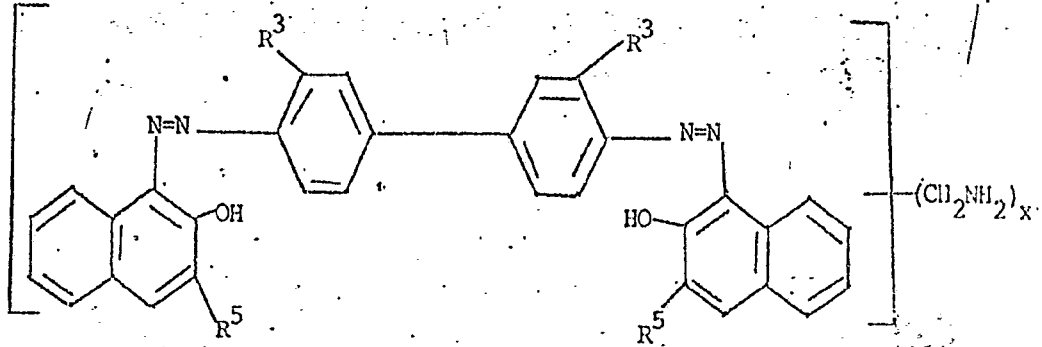
16 R<sup>9</sup> representa hidrógeno o C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alquilo; una forma de -  
 17 sal de adición de ácido de dicho compuesto; conteniendo -  
 18 dicho compuesto opcionalmente sustituyentes de ácido sul-  
 19 fónico y/o formamidometilo en una cantidad insuficiente -  
 20 para producir efectos de uso indeseable. En una realiza-  
 21 ción particular del compuesto disazoico que tiene la fór-  
 22 mula I y x es 2 a 7. Un grupo preferido de compuestos -  
 23 de la fórmula I que están dentro de esta realización par-  
 24 ticular son representados por la fórmula:

25

30

1

5



FORMULA V

10

en donde  $R^3$ ,  $R^5$  y  $x$  tienen cada uno los mismos significados respectivos proporcionados con relación a la fórmula I. Otro grupo preferido de los compuestos de la fórmula I son aquellos en donde Y es el radical divalente de la fórmula B y el  $R^5$  es el radical monovalente de la fórmula H.

15

Aún otro grupo preferido de compuestos están dentro de la realización particular precedente de la fórmula I -- son aquellos donde Y es el radical divalente de la fórmula C, particularmente donde  $R^4$  es metilo o metoxi. Aún otro grupo preferido adicional de compuestos que están dentro de la realización particular precedente de la fórmula I -- son aquellos en donde Y es el radical divalente de la fórmula D y  $R^5$  es el radical monovalente de la fórmula H.

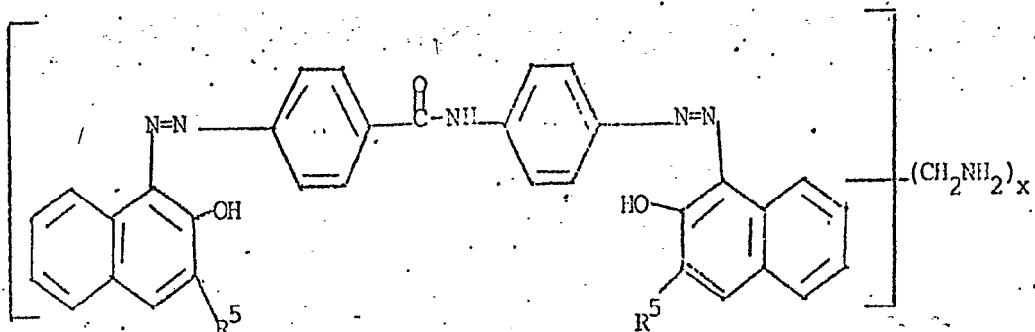
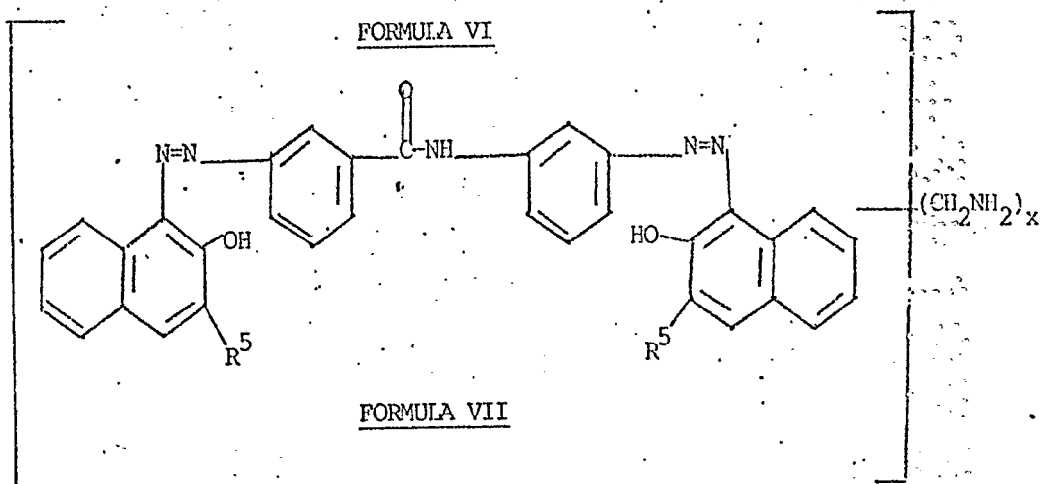
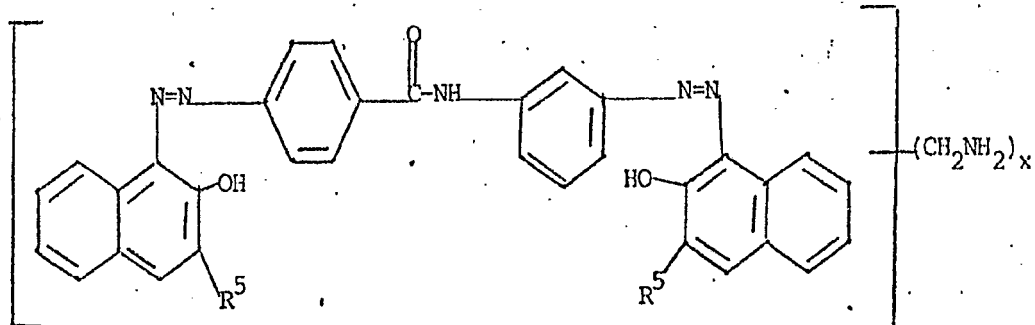
20

Un grupo preferido adicional de los compuestos que están dentro del ámbito de la realización particular de la fórmula I son aquellos que tienen la fórmula:

25

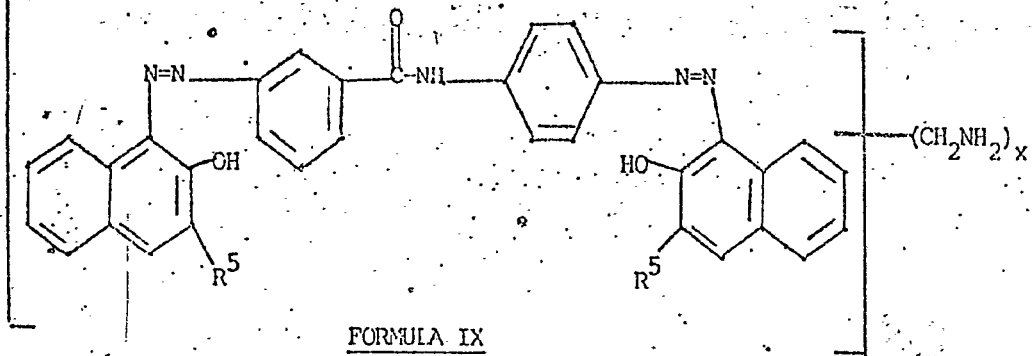
30

10038

FORMULA VIFORMULA VIIFORMULA VIII

1

5



10

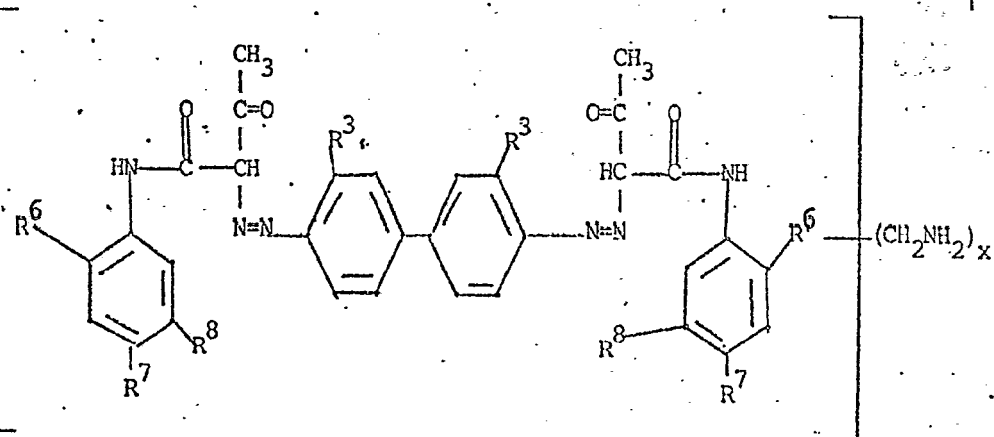
en donde  $R^5$  y  $x$  tienen cada uno los mismos significados respectivos proporcionados con relación a la fórmula I.

En una segunda realización particular los compuestos disazoicos tienen la fórmula II y  $x$  es 3 a 8.

15

Un grupo preferido de compuestos de la fórmula II que están dentro de esta realización particular son representados por la fórmula:

20



25

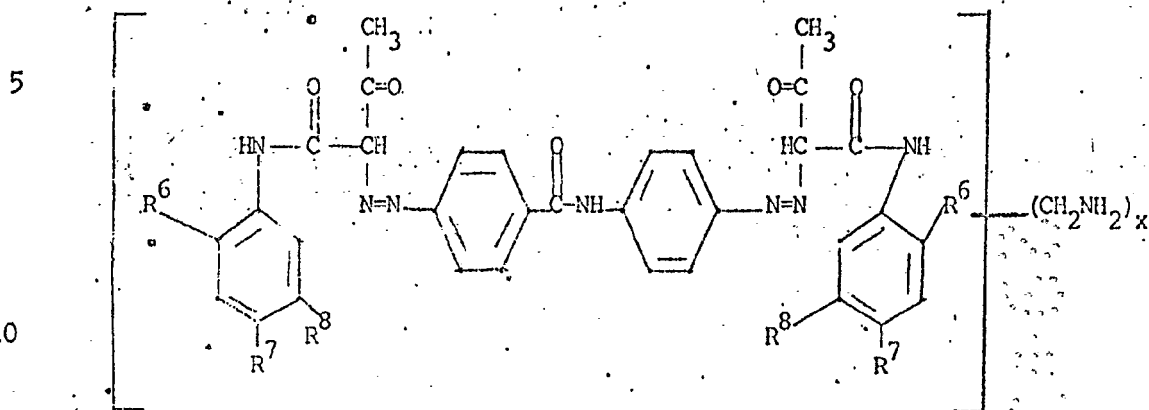
en donde  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $x$  tienen cada uno los mismos significados respectivos proporcionados con relación a la fórmula II.

30

Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula II -

10038

1 — están dentro de esta realización particular y son representados por la fórmula:



FORMULA XI

15 en donde  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $x$  tienen cada uno los mismos significados respectivos proporcionados con relación a la fórmula II.

20 Aún otro grupo preferido de compuestos de la fórmula II son aquellos en donde  $Y$  es el radical divalente de la fórmula D, particularmente donde  $R^6$  es metoxi y  $R^7$  y  $R^8$  son cada uno hidrógeno.

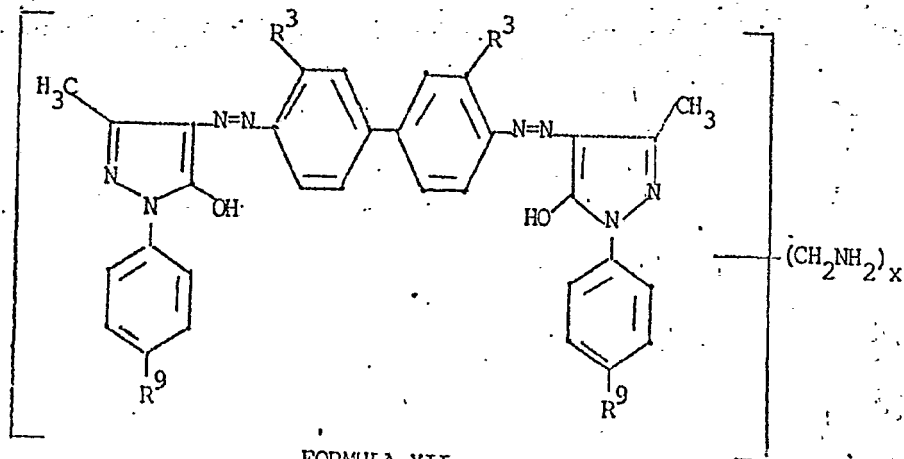
En una tercera realización particular los compuestos disazoicos tienen la fórmula III en donde  $x$  es 1 a 6.

25 Un grupo preferido de compuestos de la fórmula III — están dentro de esta realización particular y son representados por la fórmula:

1

5

10



FORMULA XII

15

en donde  $R^3$ ,  $R^9$  y  $x$  tienen cada uno los mismos significados respectivos proporcionados con relación a la fórmula III.

En una cuarta realización particular, los compuestos disazoicos tienen la fórmula IV en donde  $x$  es 2 a 6.

20

Otro aspecto de la presente invención se relaciona con un compuesto monoazoico que es poliaminometilado y es producido en una mezcla de tales compuestos que son resultantes de la poliaminometilación, teniendo dicha mezcla un promedio de  $x'$  grupos aminometilo por molécula, en donde dicho compuesto monoazoico tiene la fórmula:

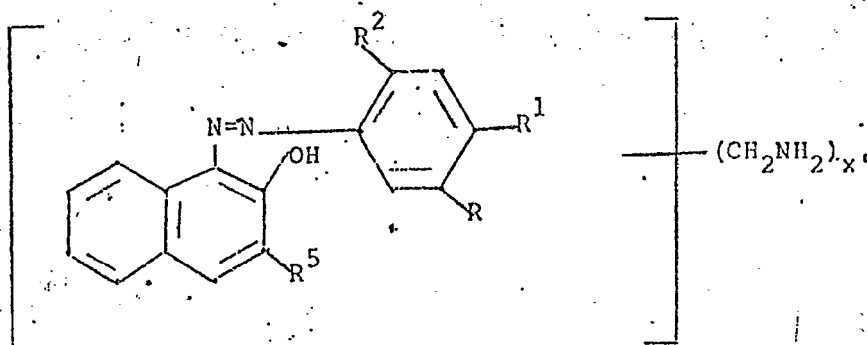
25

30

10038

1

5



FORMULA XIII

10

15

20

en donde  $x'$  representa un número en la gama de 1,3 a 6, R representa hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi o N-fenilsulfamoilo,  $R^1$  representa hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi, halo, N-fenilsulfamoilo o 6-metilbenzotiazol-2-ilo,  $R^2$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi o halo, y  $R^5$  representa hidrógeno o un radical monovalente que tiene la fórmula F, G o H precedente, o una forma de sal de adición de ácido de dicho compuesto, estando dichos grupos aminometilo precedentes en la porción azoica y también la porción del componente de copulación de dicho compuesto monoico; -- conteniendo dicho compuesto opcionalmente sustituyentes de ácido sulfónico y/o formamido metilo en una cantidad insuficiente para producir efectos de uso indeseable.

25

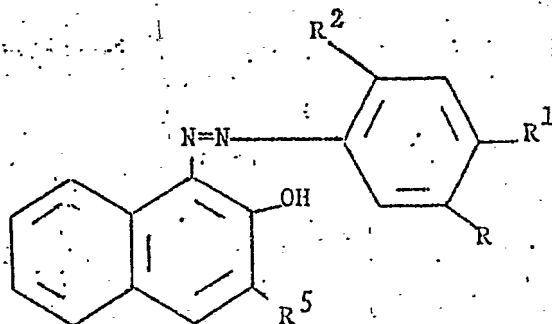
Un compuesto preferido de la fórmula XIII precedente,  $R^5$  es un radical monovalente de la fórmula H, particularmente donde  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son cada uno hidrógeno.

30

Se puede preparar una mezcla de los compuestos metilados poliamino de las fórmulas I, II, III y IV de la presente invención mediante un procedimiento que comprende hacer interaccionar un correspondiente compuesto disazoico

1 de la fórmula según se representa dentro de los corchetes  
( [ ] ) de las fórmulas de dichos compuestos poliaminome-  
tilados con x equivalentes moleculares de N-(hidroximetil)-  
formamida por equivalente molecular de dicho compuesto -  
5 disazoico en presencia de un agente de condensación ácido  
bajo condiciones deshidratantes para producir la mezcla -  
correspondiente de compuestos disazoicos poliamidometila-  
do; e hidrolizando dicha mezcla de compuestos disazoicos  
poliamidometilados en donde R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>,  
10 x y Y tienen cada uno los mismos significados respectivos  
proporcionados con relación a las fórmulas I, II, III y -  
IV proporcionadas anteriormente aquí.

Se puede preparar una mezcla de dichos compuestos mo-  
noazoicos poliaminometilados de la fórmula XIII mediante  
15 un procedimiento que comprende hacer interaccionar un co-  
rrespondiente compuesto monoazoico de la fórmula según se  
representa dentro de los corchetes ( [ ] ) de la fórmula -  
XIII:



1 con x' equivalente moleculares de N-(hidroximetil) forma-  
mida por equivalente molecular de dicho compuesto monoazoi-  
co en presencia de un agente de condensación ácido bajo -  
condiciones deshidratantes para producir la mezcla corres-  
5 pondiente de compuestos monoazoicos poliamidometilados; e  
hidrolizando dicha mezcla de compuestos monoazoicos polia-  
midometilados en donde R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y x'  
tienen cada uno los mismos significados respectivos pro-  
porcionados con relación a la fórmula XIII.

10 Según se utiliza aquí, la expresión "halo 1 halógeno"  
incluye bromuro, cloruro, fluoruro y ioduro.

Según se utiliza en todas partes aquí, la expresión  
"C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alquilo" es un radical alifático saturado de ca-  
dena recta o ramificada de uno a tres átomos de carbono  
15 representado por ejemplo, por metilo, etilo, propilo e  
isopropilo.

Similarmente, la expresión "C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> alcoxi" incluye  
grupos alifáticos de cadena recta o ramificada fijados --  
al átomo de oxígeno. Incluidos, por ejemplo, en esta ex-  
20 presión están metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi.

La mezcla de compuestos mono- o disazoicos corres-  
pondientes poliamidometilados en la segunda etapa, son ge-  
neralmente sometidos a hidrólisis ácida, por ejemplo, con  
ácido clorhídrico diluido para producir la mezcla deseada  
25 de compuestos azoicos poliaminometilados. La mezcla pro-  
ducida puede aislarse del medio de hidrólisis directamen-  
te como la forma de sal de adición de ácido o puede alter-  
nativamente aislarse en la forma de la base libre por tra-  
tamiento del producto de reacción de hidrólisis con una -  
30 base, por ejemplo, solución de hidróxido de sodio acuosa

1 diluida. Además, la solución de hidrólisis ácida acuosa  
que contiene la forma de sal de adición de ácido de los -  
compuestos poliaminometilados mezclados, puede concentrar  
se o diluirse hasta una concentración específica del colo  
5 rante disuelto en la misma y la solución así obtenida pue  
de utilizarse para operaciones colorantes sin la necesidad  
de aislar la mezcla producida.

Generalmente es conocido que muchas amidometilaciones  
aromáticas son logradas mediante la producción de mezclas  
10 de isómeros y productos de polisustitución debido a la ---  
reactividad inusualmente elevada de la mayoría de las me-  
tilolamidas en ácido sulfúrico fuerte y la reducción con-  
secuente en selectividad de sustitución. Este es particu-  
larmente el caso cuando este tipo de reacción ha sido em-  
15 pleado para introducir grupos auxóchromos en ciertos com-  
puestos azoicos aromáticos. Naturalmente, este es el ca-  
so con los presentes compuestos. Se ha empleado este pro-  
cedimiento de amidometilación, que a veces es seguido como  
la reacción de Tscherniac Einhorn, para producir las mez-  
20 clas de compuestos azoicos poliaminometilados de la pre-  
sente invención, y se ha hallado que se obtienen mezclas  
de compuestos azoicos aminometil-sustituidos. Por consi-  
guiente, las expresiones "uno a ocho", "cero a dos", "uno  
a tres", "cuatro a seis", y similares utilizadas aquí pa-  
25 ra describir el número de sustituyentes de aminometilo, -  
formamidometilo y ácido sulfónico en los presentes compues-  
tos azoicos poliaminometilados significa el número prome-  
dio de dichos sustituyentes por moléculas del compuesto -  
azoico. El significado de estos términos puede ilustrar-  
30 se con referencia a la cantidad o números de sustituyentes

1 de ácido sulfónico que son introducidos en las porciones  
aromáticas de compuestos azoicos durante la preparación  
de los intermediarios sustituidos amidometilados. En al-  
5 gunos casos, se retienen grupos de ácido sulfónico en los  
productos finales cuando el ácido sulfúrico se utiliza co-  
mo el agente de condensación ácido y/o agentes deshidra-  
tantes o con o sin oleo como el agente deshidratante. Es  
obvio que no puede haber 0,5 sustituyentes de ácido sulfó-  
nico, según se registra en el Ejemplo 1 más adelante aquí,  
10 en la molécula poliaminometilada. Naturalmente, esta fi-  
gura es un valor promedio que resulta de la presencia en  
la mezcla de compuestos azoicos poliaminometilados que --  
tienen ya sea ninguno o un sustituyente de ácido sulfóni-  
co.

15 Los nuevos colorantes monoazoicos o disazoicos porta-  
dores de un promedio de uno a ocho porciones moleculares  
de aminometilo por molécula producidos en mezclas de los  
mismos proveen tonalidades que varían de amarillo a ana--  
ranjado a escarlata a rojo azulado que en la forma de ba-  
20 se libre tienen valiosas propiedades como pigmentos, y en  
la forma de sal de adición de ácido como colorantes direc-  
tos solubles en agua, útiles en el arte del teñido para -  
colorear fibras naturales, materiales formadores de fibras  
sintéticas y materiales celulósicos tales como hilos, ho-  
25 jas, fibras, filamentos, géneros textiles y similares, co-  
mo así también en la producción del papel, barnices, tin-  
tas, recubrimientos y plásticos.

Los pigmentos azoicos poliaminometilados y sales de  
adición de ácido solubles en agua de los mismos de la pre-  
30 sente invención se caracterizan por buena firmeza a la --

1 - luz. Los pigmentos en una forma de su sal de adición de  
ácido soluble en agua son útiles como colorantes para ope-  
raciones de teñido, y en la forma de base libre insoluble  
5 en agua como pigmentos para operaciones de estampado en -  
sustratos tejidos y no-tejidos hechos de fibras naturales,  
tales como lanas, celulosa o lino, aquellos hechos de fi-  
bras semi-sintéticas, tal como celulosa regenerada repre-  
sentada por rayon ó viscosa, a aquellos hechos de fibras  
10 sintéticas, tales como compuestos de poliadición, policon-  
densación, polimerización.

Estos teñidos o estampados pueden llevarse a cabo de  
acuerdo con procedimientos usuales de teñido y estampado.  
Los pigmentos insolubles en agua también pueden aplicarse  
agregarse a soluciones de hilado antes de la policondensa-  
15 ción o polimerización.

Los pigmentos azoicos básicos poliaminometilados de  
la presente invención son también útiles para colorear o  
estampar superficialmente papel y cartón como así también  
para colorear pulpas de papel. Además, son útiles para -  
20 incorporación en lacas y películas de variada constitución,  
por ejemplo, aquellas hechas de acetato de la celulosa, -  
propionato de celulosa, cloruro polivinílico, polietileno,  
polipropileno, poliamidas, poliésteres y resinas alquíli-  
cas.

25 Además los presentes compuestos son útiles para colo-  
rear resinas naturales o sintéticas, por ejemplo resinas  
acrílicas, resinas epoxi, resinas poliéster, resinas viní-  
licas, resinas de poliestireno, o resinas alquílicas.

30 Los colorantes azoicos básicos poliaminometilados de  
la presente invención se convierten fácilmente en los co-

1 rrespondientes colorantes solubles en agua por tratamiento  
de la mezcla de dichos colorantes con una solución acuosa  
que contiene una cantidad estequiométrica de un ácido mine-  
5 ral/inorgánico, generalmente ácido clorhídrico, nítrico o  
fosfórico, o con ácido orgánico, generalmente ácido acéti-  
co y glicólico, fórmico, láctico o metanosulfónico, produ-  
ciendo de este modo una mezcla de dichos colorantes solu-  
bles en agua. Las mezclas de las formas de sales de adición  
10 de ácido pueden aislarse de la solución acuosa en que se  
han formado mediante técnicas bien conocidas en el arte, -  
por ejemplo, separando por salificación, precipitación o -  
concentración por evaporación. Sin embargo, las mezclas de  
los colorantes solubles en agua así formados se utilizan -  
fácilmente en la forma de soluciones acuosas para muchas de  
sus aplicaciones, particularmente para teñir celulosa. Por  
15 consiguiente, se prefiere particularmente retener las mez-  
clas de colorantes en una solución acuosa concentrada del  
tipo empleada regularmente en la industria del papel para  
teñir productos de papel.

Las mezclas en la forma de sal de adición de ácido -  
20 soluble en agua son especialmente valiosas como colorantes  
para impedir diversas tonalidades de color estable rojo, -  
escarlata, anaranjado o amarillo a algodón y a papel, en-  
colado o no encolado. Para uso en papel industrial, las  
mezclas de las formas de sal de adición de ácido de la --  
25 presente invención tienen diversas ventajas sobresalien--  
tes. Su elevado grado de solubilidad en agua las hace --  
particularmente útiles para la preparación de concentra--  
dos colorantes líquidos que se prefieren en la industria  
del papel. El uso de soluciones acuosas concentradas es  
30 particularmente ventajoso en virtud de la tendencia en --

1 aumento hacia automatización, dado que estas soluciones -  
se manipulan convenientemente y se agregan a la suspensión  
de la pulpa en cantidades exactamente medidas por medio  
de bombas y medidores. Los presentes concentrados colo-  
5 rantes acuosos están particularmente adaptados para medir  
operaciones de teñido debido a que tienen baja viscosidad  
que permanece esencialmente sin cambio a través de largos  
períodos bajo condiciones ordinarias de almacenamiento. -  
Su baja viscosidad provee una ventaja en que se disuelven  
10 fácilmente en la suspensión de la pulpa para evitar man-  
chas y marcas observadas cuando se utilizan concentrados  
colorantes más viscosos. Una ventaja adicional de las so-  
luciones acuosas concentradas es la de conveniencia en --  
transporte y manipulación, en transporte y en uso, el ele-  
15 vado grado de solubilidad de las sales de adición de áci-  
do permite la manipulación de soluciones que contienen --  
un contenido superior de colorante y resulta en una dismi-  
nución deseable en peso y volumen de solución por canti-  
dad de colorante. Además, las soluciones colorantes acuo-  
20 sas concentradas son más convenientes para los molinos de  
papel que se elimina la manipulación de colorante seco, -  
así como los problemas concomitantes de espolvoreo y aglu-  
tinamiento asociados con la disolución del colorante an-  
tes de su adición a la suspensión de la pulpa.

25 Los presentes colorantes que constituyen la mezcla -  
de la presente invención son también menos propensos "es-  
currirse" cuando papel impregnado con las mismas es hume-  
decido y colocado en contacto con papel blanco húmedo. --  
Esta es una propiedad particularmente deseable para colo-  
30 rantes designados para colorear papel a ser utilizado en

1 - gasas faciales, servilletas y similares, en donde puede --  
proveerse que el papel coloreado humedecido con líquidos  
comunes del hogar tales como agua, soluciones de jabón, -  
leche, bebidas carbonatadas, etc, pueden ponerse en contac  
5 to con otras superficies, tales como textiles, papel y si  
milares que deben ser protegidos contra manchas. Otra --  
propiedad ventajosa de estas nuevas mezclas y colorantes  
solubles en agua para uso en la industria del papel se ha  
10 lla en su elevado grado de descarga de color cuando se --  
blanquean con hipoclorito o blanqueador "cloro". Esta --  
propiedad de las mezclas de las sales de adición de ácido  
es particularmente deseada por los fabricantes de papel -  
de manera que un papel teñido pueda blanquearse completa-  
mente antes de reprocesarse. Aún otra propiedad ventajoso  
15 sa de las mezclas de los colorantes solubles en agua de -  
la presente invención se halla en su elevada resistencia  
a un cambio de tonalidad cuando se utilizan para colorear  
materiales celulósicos, que han sido ya sea anteriormente  
tratados con o son tratados subsiguientemente con teñidos,  
20 con una resina resistente a la humedad.

También se ha hallado que los colorantes que consti-  
tuyen las mezclas de la presente invención tienen un ele-  
vado grado de sustantividad hacia fibras blanqueadas ta--  
25 les como las que se utilizan en la mayoría de los produc-  
tos de papel coloreados desechables. Además, son absorbi-  
dos por fibras celulósicas desde una solución acuosa a un  
régimen muy rápido. Estas propiedades son ventajosas pa-  
ra la industria del papel, debido a que permite que el co-  
30 lorante se agregue a la pulpa justo antes de la formación  
de la hoja.

1       — El mejor modo contemplado aquí para llevar a cabo la presente invención será ahora descripto para permitir que cualquier persona experta en el arte que pertenece a la misma realice y haga uso de ellas.

5       Las mezclas de compuestos monoazoicos y disazoicos se preparan mediante métodos generalmente conocidos. Así, un equivalente molecular de un compuesto monoazoico o disazoico apropiado se hace interaccionar con uno a ocho equivalentes moleculares de N-(hidroximetil)formamida dependiendo del número de sustituyentes aminometilo descados en los productos finales de las fórmulas I-V. La reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación ácido, por ejemplo, ácidos sulfúrico, fosfórico, acético o metano sulfónico bajo condiciones deshidratantes a una temperatura en la gama aproximadamente de 0-50°C, preferiblemente a 10-30°C hasta que la condensación se completa. Ejemplos de agentes deshidratantes adecuados son oleo, ácido sulfúrico, pentóxido fosforoso y anhídrido acético. La masa de reacción luego se agrega a agua y la mezcla resultante de 15       compuestos azoicos poliamidometilados se hidroliza en una solución de ácido acuoso diluido, por ejemplo, ácido clorhídrico diluido a una temperatura en la gama de 60-105°C, preferiblemente 75-100°C hasta que la hidrólisis se completa. Si bien los productos aminometilados pueden aislarse 25       directamente en la forma de sal de adición de ácido a partir de la reacción de hidrólisis, generalmente se prefiere aislar los productos en la forma de la base libre. La forma de base libre se obtiene tratando la reacción de hidrólisis después de completarse esencialmente la hidrólisis con base suficiente, por ejemplo, hidróxido de amonio o -- 30

1 - hidróxido de sodio, para regular la alcalinidad a un pH -  
en la gama 7,5-9,0. La mezcla de los compuestos poliamini-  
nometilados así obtenida se convierte fácilmente a la mez-  
cla correspondiente a la sal de adición de ácido soluble  
5 en agua mediante tratamiento en un medio acuoso con por-  
lo menos una cantidad estequiométrica de un ácido inorgá-  
nico u orgánico apropiado como se mencionó anteriormente  
aquí y el colorante resultante puede opcionalmente aislar-  
se o la solución acuosa en que se forma puede regularse a  
10 la concentración deseada utilizando directamente para ope-  
raciones de teñido. Las formas de sal de adición de áci-  
do de las mezclas se aíslan fácilmente mediante diversas  
técnicas convencionales, por ejemplo, por evaporación del  
solvente, por separación por salificación o por la adición  
15 de un no-solvente miscible, por ejemplo, un alcohol alifá-  
tico de cadena corta. Ácidos particularmente preferidos  
para la preparación de la forma de adición de ácido de --  
las mezclas son ácidos clorhídrico, metanofulfónicos, acé-  
tico y glicólico.

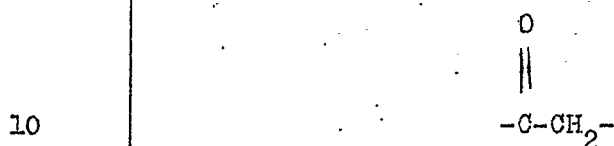
20 Como se describió anteriormente aquí, el modo de sín-  
tesis para estas nuevas mezclas de colorantes monoazoicos  
o disazoicos poliaminometilados de la presente invención  
no permite una asignación precisa para la posición de las  
porciones moleculares amidometilo entrantes en las molécu-  
25 las. Sin embargo, el número de promedio de grupos amino-  
metilo introducidos por molécula ha sido determinado por  
medio de resonancia magnética nuclear, análisis elemental  
y espectroscopía de infrarrojo, la reducción de las liga-  
duras azoicas y el análisis subsiguiente de las fracciones  
30 componentes de la misma ha demostrado que las porciones -

1    - moleculares amidometilo se introducen al azar en tanta la  
porción azoica como el componente de copulación de la molé-  
lécua del colorante.

5       De estos análisis, se ha determinado que en algunos  
casos ocurre una pequeña cantidad de sulfonación, general-  
mente menos de una porción molecular de ácido sulfónico  
por molécula y también que bajo las condiciones de hidró-  
lisis descritas aquí, una pequeña porción de los grupos  
formamido metilo permanecen no hidrolizados y son reteni-  
10    dos en los productos finales. La presencia de cantidad -  
significantes de sustituyentes de ácido sulfónico y/o for-  
mamidometilo en las mezclas es generalmente indeseable de  
bido a que esto tiende indeseablemente a disminuir la so-  
lubilidad de las formas de sal de adición de ácido de las  
15    mezclas en medios acuosos. Sin embargo, la presencia de  
las pequeñas cantidades de sustituyentes de ácido sulfóni-  
co y/o formamidometilo en las mezclas como resultado del  
modo de síntesis descrito anteriormente aquí no produce  
ningún efecto adverso significativo en las propiedades de  
20    uso de los productos finales.

Los compuestos, azoicos y disazoicos empleados como  
materiales de partida en la presente invención son general-  
mente conocidos en el arte de los colorantes. Dichos com-  
puestos azoicos son esencialmente de dos tipos. Un tipo  
25    comprende compuestos en que la amina o diamina está copu-  
lada a un compuesto carboxílico o heterocíclico portador  
de un grupo hidroxilo y que es capaz de una copulación en  
una posición vecinal a dicho grupo hidroxilo. Este tipo  
de compuesto azoico está representado por las fórmulas I,  
30    III, IV y XVII que incluyen 2-hidroxinaftaleno, amidas de

1 - ácido 2-hidroxi-3-naftoico y 1-aril-3-metil-5-pirazolonas.  
 El segundo tipo de compuesto azoico útil como un material  
 de partido en la presente invención comprende compuestos  
 en que la amina o diamina está copulada a compuestos que  
 5 contienen en una cadena de carbono abierta un grupo ceto-  
 metileno enolizable de la fórmula



por ejemplo, las arilamidas de ácido acetoacético y se re-  
 presentan por la fórmula II.

15 Estos compuestos monoazoicos y disazoicos generalmen-  
 te conocidos son identificados aquí mediante la nomencla-  
 tura abreviada bien conocida, amina  $\rightarrow$  agente de copulación,  
 por ejemplo, anilina  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol, que significa la amina  
 diazoada copulada de el agente de copulación.

20 Los compuestos monoazoicos y disazoicos requeridos -  
 útiles como materiales de partida son una clase conocida  
 en el arte y son comercialmente asequibles o pueden fácil-  
 mente obtenerse mediante procedimientos bien conocidos en  
 el arte anterior.

Ejemplos de tales compuestos azoicos son:  
 25 4-(6-Metilbenzotiazol-2-il)anilina  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
 4-Metoxianilina  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
 3,3'-Dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
 Bis(4-aminofenil)disulfuro  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
 Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
 30 Bis(3-amino-4-metilfenil)sulfona  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,

- 1 4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol,  
Bis(4-aminofenil)sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naftanilida,  
Anilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naftanilida,  
2-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-4'-cloro-2-naftanilida,  
5 3-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-4'-cloro-2-naftanilida,  
2-Cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-4'-cloro-2-naftanilida,  
4-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
2-Cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
4-Cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
10 5-(N-fenilsulfamoil)-2-metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
Bis(4-aminofenil)sulfona-3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona-3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
15 3,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
3',4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
3,3'-Dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
Anilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
20 2-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-naft-o-anisidida,  
Anilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-5'-cloro-2-naft-o-anisidida,  
o-Toluidina  $\rightarrow$  3-hidroxi-5'-cloro-2-naft-o-anisidida,  
2-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
2-Cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
25 4-Bromo-2-Cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
Bis(3-amino-4-metilfenil)sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
30 Bis(4-aminofenil)disulfuro  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,

10038

- 1 -4-Bromo-3-metilanilina  $\rightarrow$  4'-cloro-3-hidroxi-2-nafto-o-  
-toluidida,  
3-Etilanilina  $\rightarrow$  3'-cloro-3-hidroxi-2-nafto-o-toluidida,  
Bis(4-aminofenil)disulfuro  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-fenetidida,  
5 Anilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-fenetidida,  
o-Toluidina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-fenetidida,  
2-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-o-fenetidida,  
3-Iodoanilina  $\rightarrow$  4'-cloro-3-hidroxi-2',5'-dimetoxi-2-naftanilida,  
10 4-Isopropilanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-2,4-xilidida,  
2,5-Dimetoxianilina  $\rightarrow$  3'-cloro-3-hidroxi-2-nafto-o-anisidida,  
2,4-Difluoranilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2'-metil-2-nafto-o-anisidida,  
15 3,4-Dietoxianilina  $\rightarrow$  5'-cloro-3-hidroxi-2',4'-dimetoxi-2-naftanilida,  
2-Metoxianilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
20 3,3'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
3,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
25 3',4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-aminocarbonilnaftaleno,  
Bis(4-aminofenil)sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-N-(3-dimetilamino-propil)aminocarbonilnaftaleno,  
30

- 1 Bis(3-amino-4-metoxifenil) sulfona  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-N-(3-dimetilaminopropil) aminocarbonilnaftaleno,  
3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida,
- 5 3,3'-Dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  2-cloroacetoacetanilida,  
3,3'-Dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  4-metoxiacetoacetanilida,  
4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  acetoacetanilida,
- 10 4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  2-metilacetoacetanilida,  
4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida,  
Bis(4-aminofenil)disulfuro  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida,  
3,3'-Dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
- 15 Bis(3-amino-4-metilfenil) sulfona  $\rightarrow$  1-(4-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,  
Bis(4-aminofenil)disulfuro  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,  
Bis(4-aminofenil) sulfona  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,  
Bis(3-amino-4-metoxifenil) sulfona  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
- 20 4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,  
3,3'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona,  
4,4'-Diaminobenzanilida  $\rightarrow$  1-(4-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona, y
- 25 2-Metoxianilina  $\rightarrow$  N,N'-Bis(3-hidroxi-2-naftocarbonil)-diaminoetano.

La N-(hidroximetil)formamida requerida utilizada en la presente invención es conocida en el arte. Su preparación se enseña en la patente Alemana Nº 1.088.985 y la Patente Francesa Nº 1.423.436. Se prepara mediante la in--

1 -teracción de formamida y paraformaldehido bajo condicio--  
nes alcalinas.

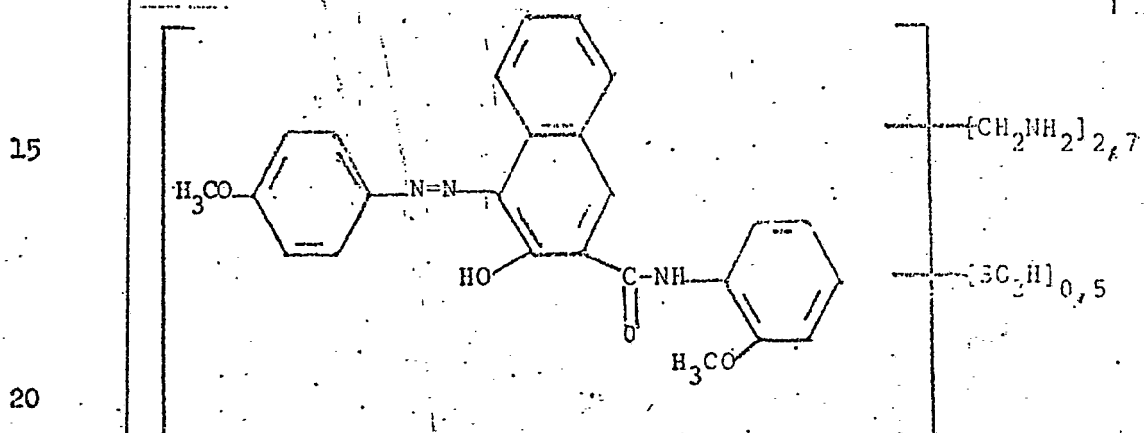
5 Otros agentes amidometilantes que son contemplados co  
mo útiles en la realización de la presente invención in--  
cluyen N-metilolftalimida, N-metilolbenzamida, N-metilolace  
tamida, N-metilolcloroacetamida, N-metiloltricloroacetamida,  
N-metiloltrifluoroacetamida y similares.

10 La manera en que las nuevas mezclas de la presente -  
invención son obtenidas y utilizadas se ilustran en los -  
siguientes ejemplos. Los colorantes obtenidos fueron ana  
lizados espectroscopia de resonancia magnética nuclear y  
ensayados tiñiendo pulpa de papel con sales de adición de  
ácido de los mismos.

#### EJEMPLO 1

15 42 gramos de N-(hidroximetil)formamida se agregó len  
tamente con agitación a 504 ml de ácido sulfúrico al 100%  
mientras se mantuvo la temperatura de la mezcla a 10-15°C  
por medio de un baño de agua helada. Luego se agregó len  
tamente a la mezcla 59,9 g del pigmento 4-metoxianilina  
20 3-hidroxí-2-naft-o-anisidida manteniendo la temperatura a  
10-15°C. La mezcla de reacción se agitó durante un perío  
do de aproximadamente 20 horas dejando que la temperatura  
se eleve gradualmente a temperatura ambiente. La solución  
resultante se ahogó lentamente en dos litros de agua y la  
25 suspensión resultante se calentó a 85-90°C durante un pe  
ríodo de aproximadamente dos horas. La suspensión luego  
se enfrió y el sólido se recogió por filtración y se lavó  
con 1,5 l. de agua. El sólido se volvió a combinar con -  
1,5 l. de agua fresca con agitación, el pH de la suspen--  
30 sión se reguló a 8,0-8,5 mediante la adición de hidróxido

1 de amonio concentrado y la suspensión se agitó durante un  
 período de aproximadamente tres horas a temperatura ambien  
 te. El sólido se recogió por filtración, se lavó con agua  
 hasta que el filtrado ensayado demostró estar libre de  
 5 sulfato en un ensayo con cloruro de bario y luego se sacó  
 al aire a temperatura ambiente hasta constante para obte  
 ner 54,0 g de una mezcla que consistió esencialmente en  
 un compuesto monoazoico poliaminometilado que tiene un  
 promedio de 2,7 grupos aminometilo por molécula represen  
 10 tado por la fórmula estructural:



25 La estructura se basó en análisis mediante espectros  
 copia de resonancia magnética nuclear que demostró susti  
 tución por un promedio de 2,7 grupos aminometilo presentes  
 por molécula de colorante azoico y en análisis elemental  
 que también demostró la presencia de aproximadamente 2,7  
 30 sustituyentes aminometilo y establecer la presencia de un  
 promedio de aproximadamente 0,5 sustituyentes de ácido

10038

1 sulfónico por molécula de colorante azoico.

5 El espectro de adsorción visible de una solución de ácido acético al 5% acuosa del colorante de color castaño profundo así obtenido que contenía 0,05 g de colorante -- por litro de solución demostró una máxima a 518 milimicr-- nes,  $\lambda$  - 1,022.

10 La determinación de la distribución de los sustituyentes aminometilo se llevó a cabo en una muestra del producto. La ligadura azoica se redujo con hidrosulfito de sodio y un análisis separado subsiguiente de las fracciones componentes indicó que un promedio de aproximadamente una porción molecular aminometilo había sido introducida en la porción de p-metoxifenilazo de la molécula y un promedio de aproximadamente 1,7 grupos aminometilo en la porción del componente de copulación  $\beta$ -hidroxinaftanilida de la molécula.

15 Papel teñido con una solución de ácido acético diluido de este colorante tenía una tonalidad rojo azulada y -- demostró ser elevadamente blanqueable. El colorante también demostró escurrirse solo escasamente en el ensayo de escurrimiento en agua cuando se ensayó de acuerdo con el procedimiento descripto seguidamente.

#### Procedimiento de Teñido

##### A. Calidades de Papel Absorbente:

25 Una solución colorante de carga al 0,1% se preparó -- diluyendo 1,0 g de la mezcla de colorante azoico 4-metoxi-anilina 3-hidroxi-2-naft-o-anisidina que contenía un promedio de 2,7 grupos aminometilo preparado en el ejemplo 1 precedente a un volumen de un litro con agua destilada -- que contenía 5,0 ml de ácido acético acuoso al 10%. Luego

1 con agitación, se agregó 30 ml de la solución colorante --  
al 1% a 100 g de una suspensión acuosa que contenía apro-  
ximadamente tres por ciento de pulpa Kraft blanqueada (700  
5 Canadian Standard Freeness). La agitación de la suspen-  
sión se continuó durante aproximadamente 15 minutos con --  
agua hasta un volumen de 4 litros con agitación. La pul-  
pa teñida luego se formó en un cuadrado de papel de 20,32  
por 20,82 centímetros por medio de una caja de filtro. La  
10 hoja de papel se prensó en dos secantes y luego se secó a  
82,2°C durante cuatro minutos entre dos secantes secos --  
frescos para proporcionar una hoja de papel rojo azulado  
uniformemente teñida.

B. Calidades de papel aprestado:

15 Con agitación se agregó 30 ml de la solución coloran-  
te de carga a 0,1% a 100 g de una pulpa Kraft blanqueada  
con 3% de consistencia (700 Canadian Standard Freeness).  
Luego de aproximadamente 3 minutos de agitación se agregó  
5,0 g de una colofonia pálida al 1,2% en emulsión de agua.  
20 La agitación se continuó durante 3 minutos adicionales en  
cuyo momento se agregó 5,0 g de una solución de agua al --  
1,5% de alumbre para papel. La agitación se continuó du-  
rante aproximadamente 15 minutos antes de diluirse hasta  
cuatro litros con agua y el pH se reguló a 5,0 con ácido  
25 sulfúrico diluido. La suspensión de fibra teñida se esti-  
ró en un cuadrado de papel de 20,32 por 20,32 centímetros  
y se secó como se describió en el de la parte A preceden-  
te.

Procedimientos de Ensayo

30 Se emplearon los siguientes procedimientos de ensayo  
para determinar la resistencia de los colorantes al escu-

1 - rrimiento en papel húmedo, el escurrimiento desde papel  
en presencia de jabón, y a blanqueado con blanqueador hi-  
poclorito.

Ensayo de "Escurrecimiento" en agua

5 Este procedimiento es una modificación del método de  
ensayo normal 15-1962 de AATCC, "Colorfastness to Perspi-  
ración".

10 Pedazos de ensayo que consisten en cuatro pliegues,  
cada uno de 2,54 centímetros cuadrados, se cortan a par-  
tir del papel teñido a ser ensayado. Uno o más papeles -  
teñidos de conocida cualidad de migración de colorante --  
son incluidos en la serie de ensayos como norma.

15 El material absorbente consiste en papel de filtro  
que tiene un acabado relativamente liso (Whatman N°1, - -  
equivalente de 4,25 cm de día.). Además, se requieren co-  
mo placas separadas placas plásticas claras o de vidrio -  
planas lisas de adecuada firmeza que miden 5,08 centíme-  
tros de ancho y 7,62 centímetros de largo. Un peso de --  
1000 gramos sirve como una carga de peso muerto.

20 Cuatro pedazos absorbentes de papel de filtro se uti-  
lizan para cada cuadrado de ensayo de papel teñido, dos  
para cada lado.

25 La "intercalación" de ensayo de migración se constru-  
ye como sigue. Una placa separadora se coloca en un so-  
porte horizontal y dos pedazos de papel de filtro se colo-  
can centralmente en esta placa con el lado más liso hacia  
arriba. Los pedazos de ensayo del papel cuadrado teñido,  
mantenido por pinzas, se sumergen en agua corriente a tem-  
peratura ambiente durante cinco segundos, se escurren du-  
rante cinco segundos, e inmediatamente se centralizan en  
30

1 el papel de filtro. Inmediatamente, se centralizan dos --  
pedazos de papel de filtro en el cuadrado de ensayo y se  
sigue inmediatamente por otra placa separadora. Esta "in-  
5 tercalación" se prensa durante un momento con los dedos;  
luego de lo cual, sin demora se dispone un pedazo de pa-  
pel de filtro sobre la placa separadora superior como an-  
tes para recibir un segundo cuadrado de ensayo de papel --  
teñido humedecido. El procedimiento precedente luego se  
repite lo más rápidamente posible y sin interrupción, --  
10 apilando una "intercalación" sobre la otra, hasta que to-  
dos los pedazos de ensayo de papel teñido han sido pue-  
tos bajo ensayo.

En cuanto se completa la pila, un peso de 1000 gra--  
mos se centraliza en la placa separadora superior. La pi-  
15 la se deja reposar a temperatura ambiente (23,9°C) duran-  
te 15 minutos.

Al término del período de migración, la pila se de--  
sarma, y cada cuadrado de ensayo de papel teñido y sus --  
absorbentes de papel de filtro se sujetan a una cartulina  
20 de soporte. Se utiliza una cartulina separada para cada  
cuadrado de ensayo. Los cuadrados de ensayo de papel te-  
ñido y los papeles de filtro se secan al aire a temperatu-  
ra ambiente durante por los menos dos horas (en la oscuri-  
dad) antes de clasificar. Los grados relativos de migra-  
25 ción de colorante, en comparación con las de las muestras  
de norma, se determinan por clasificaciones visuales, ba-  
jo luz diurna, de la intensidad de mancha del colorante --  
en la superficie del papel de filtro que han sido puestos  
en contacto con el cuadrado de ensayo.

30

10038

1

Ensayo de Escurrimiento en Jabón

5

Este procedimiento utiliza el mismo método creado en el Ensayo de Escurrimiento en Agua descripto anteriormente, excepto que los cuadrados de papel teñido se sumergen en una solución de agua corriente al 0,5% con escamas de jabón blanco (una mezcla de jabón sódico al 80% y 20% de jabón potásico producido a partir de una mezcla de 70% de cebo y 30% de glicerido de aceite de coco; "Ivory" marca, Procter and Gamble Co.) a 48,9°C en lugar de solamente agua.

10

Ensayo de Escurrimiento en Leche

15

Este procedimiento utiliza el mismo método empleado en el Ensayo de Escurrimiento en Agua descripto anteriormente excepto que los cuadrados de papel teñido se sumergen en leche homogeneizada a temperatura ambiente en lugar de agua.

Ensayos de Blanqueo

20

Este procedimiento compara el grado al cual el color de papeles teñidos sería descargado en una operación de recuperación de papel de desecho empleando blanqueador hipoclorito.

25

Una estimación preliminar de blanqueabilidad se obtiene colocando una gota de blanqueador hipoclorito, que contiene 2,5% de cloro disponible, en el papel teñido y permitiendo que se seque a temperatura ambiente. Para este ensayo, se estiman tanto el régimen y el grado de blanqueo.

30

Un ensayo más preciso, que se aproxima a un procedimiento en un molino de papel, se realiza desfibrando 3 gramos de papel teñido en 150 ml de agua destilada utili-

10 zando una mezcladora de cocina. La suspensión de pulpa -  
desfibrada se coloca en un jarro y se agrega hipoclorito  
hasta el grado deseado, generalmente 2,5% de cloro dispo-  
nible en base al peso de fibra seca. La suspensión con-  
5 sistente en pulpa e hipoclorito se regula a pH 9 con áci-  
do sulfúrico diluido o solución acuosa diluida de hidróxi-  
do de sodio y se coloca en un baño de agua para mantener  
el intervalo en la gama de temperatura de 46,1°C a 51,7°C.  
Luego de comenzarse el ensayo, el jarro se tapa flojamen-  
10 te. A intervalos de cinco minutos, la tapa se asegura y  
el jarro se invierte dos veces para hacer circular el lí-  
quido. La tapa se afloja entre inversiones. Luego de 20  
minutos, el pH se verifica y, si es superior a 7,5, se re-  
gula al mismo. El ensayo luego se continua durante adi-  
15 cionales (con 5 minutos entre inversiones). El pH final  
generalmente demuestra ser 6,0-6,5. Se agrega un exceso  
de tiosulfato de sodio como un anticloro, se mezcla duran-  
te cinco minutos y la suspensión se diluye hasta una con-  
centración de aproximadamente 0,3% de fibra. Las hojas -  
20 se preparan a pH 7 sin una etapa de lavado. Finalmente,  
esta hoja se prensa y se seca en un secador de papel. Pue-  
den prepararse teñidos de control a niveles específicos -  
para determinar exactamente la pérdida de resistencia de  
color por blanqueado.

25

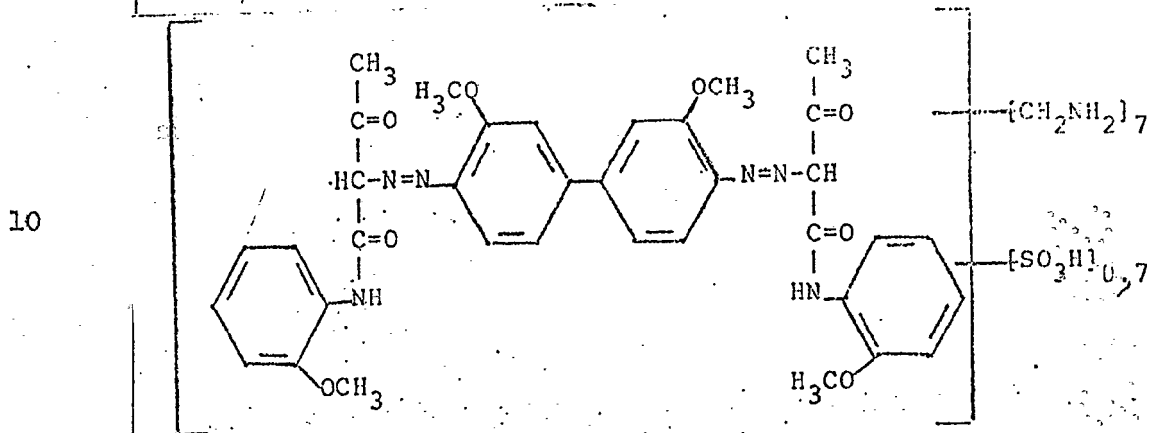
#### EJEMPLO 2

30

A. Siguiendo un procedimiento similar al descripto an-  
teriormente en el Ejemplo 1, 18,8 g de N-(hidroximetil)for-  
mamida y 17,0 g de pigmento anaranjado 3,3'-dimetoxi-4,4'  
Odiaminobifenilo → 2-metoxiacetoacetanilida se hicieron -  
interaccionar en 180 ml de ácido sulfúrico al 100% para -

10038

1 obtener luego de secar 8,5 g de una mezcla de color casta  
 ño dorado que consiste esencialmente en un compuesto di--  
 sazoico poliaminometilado con un promedio de siete porcio  
 nes moleculares de aminometilo por molécula que tiene la  
 5 fórmula:



El espectro de adsorción visible de una solución de  
 ácido acético al 5% acuosa de la mezcla de colorante po--  
 liaminometilado que contiene 0,025 g de colorante por li-  
 tro de solución demostró una máxima de 420 milimicrones,  
 20  $A = 1,087$ .

El análisis de resonancia magnética nuclear demostró  
 que estaba presente un promedio de siete grupos aminometi-  
 lo por molécula de colorante. El análisis elemental esta-  
 bleció la presencia de un promedio de aproximadamente 0,7  
 25 sustituyentes de ácido sulfónico.

Papel tejido con una solución de ácido acético dilui-  
 do como se describió en el Ejemplo 1 precedente tenía una  
 tonalidad amarilla rojiza y demostró ser altamente blan-  
 queable, no demostró ningún escurrimiento en el ensayo de  
 30 escurrimiento en agua y solamente un vestigio de escurri-

1 miento en ambos ensayos de escurrimiento en jabón y en le-  
che.

B. Seis gramos de la mezcla del colorante azoico poliami-  
5 nometilado obtenido en la parte A directamente anterior -  
se convirtió en su forma de sal de adición de ácido metano-  
sulfónica como sigue.

El colorante primeramente se disolvió en ácido metano-  
nosulfónico diluido, y la solución resultante se eliminó  
mediante filtración para eliminar a los insolubles. La -  
10 solución filtrada luego se agregó lentamente a un exceso  
estequiométrico de solución de carbonato de sodio acuosa  
al 5%. El sólido precipitado se recogió por filtración y  
se lavó con agua destilada. La torta de filtro luego se  
suspendió en 250 ml de agua destilada fresca y se agregó  
15 5,0 ml de ácido metanosulfónico acuoso al 95%. A la solu-  
ción acuosa se agregó lentamente 650 ml de alcohol isopro-  
pílico. La mezcla se mantuvo a una temperatura en la ga-  
ma de 10-15°C durante aproximadamente 17 horas. El sólido  
que se separó se recogió por filtración, se lavó tres ve-  
20 ces cada vez con porciones de 50,0 ml de alcohol isopropi-  
lico y se secó en vacío 80-90°C para obtener 2,6 g de só-  
lido dorado-castaño de la forma de sal de adición de áci-  
do metanosulfónico de la mezcla de colorante poliaminome-  
tilado de la parte A directamente anterior. El espectro  
25 de adsorción visible de una solución acuosa que contenía  
0,025 g de la forma de sal de adición de ácido de este co-  
lorante por litro demostró una máxima a 423 milimicrones,  
A = 1,114.

C. Procediendo de una manera similar a la descrita en  
30 la parte A directamente anterior, excepto que se empleó

1 - el pigmento 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenil  $\rightarrow$  2-cloro--  
acetoacetanilida en lugar del pigmento 3,3'-dimetoxi-4,4'-  
-diaminobifenil  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida, se obtuvo 7,7  
5 g de una mezcla de color rojizo del colorante azoico que  
tiene un promedio de aproximadamente 5,5 grupos aminometi  
lo por molécula. El espectro de adsorción visible de una  
solución de ácido acético al 5% acuosa de la mezcla de co  
lorante poliaminotilado que contiene 0,025 g del coloran  
te por litro de solución demostró una máxima a 417 milimi  
10 cronos,  $A = 1,347$ .

D. Siguiendo el procedimiento descrito en la parte B  
precedente, tres gramos de la mezcla de colorante azoico  
poliaminometilado obtenido en la parte C directamente an  
terior se convirtió en 2,3 g de la forma de sal de adición  
15 de ácido metanosulfónico. El espectro de adsorción visi  
ble de una solución acuosa que contenía 0,025 g de la for  
ma de sal de adición de ácido metanosulfónico de este co  
lorante por litro demostró una máxima a 418 milimicronos,  
 $A = 1,127$ .

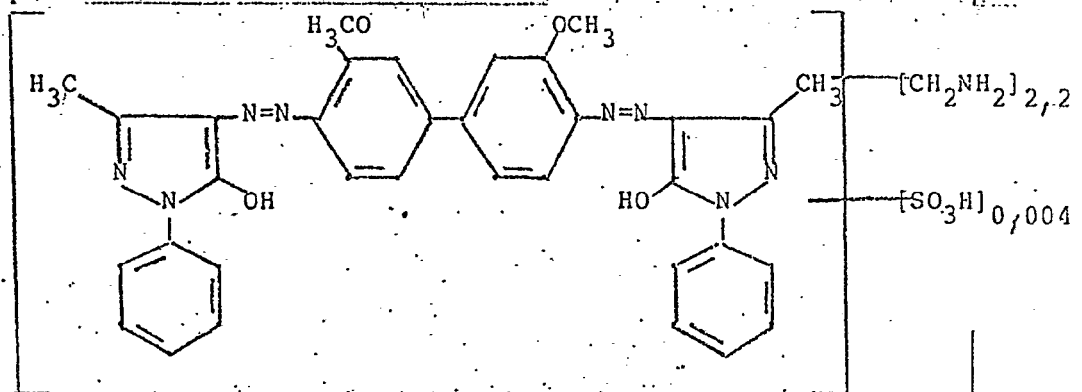
20 EJEMPLO 3

Procedimiento de una manera similar a la descrita -  
anteriormente en el Ejemplo 1, 11,3 g de N-(hidroximetil)  
formamida y 9,2 g del pigmento rojo 3,3'-dimetoxi-4,4'-dia  
minobifenilo  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolona se hicieron -  
25 interaccionar en una mezcla de 105 ml de ácido sulfúrico  
al 100% y 4,0 ml de oleo al 65% para obtener luego de se  
car 9,5 g de una mezcla de color rojo oscuro que consis--  
tió esencialmente en un compuesto disazoico poliaminometi  
lado con un promedio de 2,2 grupos aminometilo por molécu  
30 la representado por la fórmula:

1

5

10



15

el espectro de adsorción visible de una solución de ácido acético al 5% acuosa de la mezcla de colorante poliaminometilado que contenía 0,015 g de colorante por litro de solución demostró una máxima a 458 milimicrones,  $A = 0,984$ .

20

El análisis por resonancia magnética nuclear determinó que había un promedio de 2,2 aminometilo presentes por molécula de colorante. El análisis elemental estableció la presencia de un promedio de aproximadamente 0,004 sustituyentes de ácido sulfónico por molécula de colorante.

25

Papel teñido con una solución de ácido acético diluido de este colorante como se describió en el Ejemplo 1 anterior tenía una tonalidad anaranjada amarillenta y demostró ser altamente blanqueable, demostró solamente un vestigio de escurrimiento de el ensayo de escurrimiento en agua y solamente un escaso escurrimiento en ambos ensayos en escurrimiento de jabón en ambos ensayos de escurrimiento y con leche. Siguiendo un procedimiento similar descrito en los ejemplos 1, 2A y 3 precedentes, las mezcla de colorantes azoicos poliaminometilados que se describen

30

10038

1 - en las tablas I y II siguientes se prepararon a partir de  
colorantes azoicos obtenidos por copulación entre las ami  
nas diazoadas o tetrazoadas indicadas en la segunda colum  
na, y el componente de copulación indicado en la tercera  
5 columna. El número promedio de sustituyentes aminometilo  
introducidos en la molécula de colorante se indica en la  
cuarta columna. Las tonalidades obtenidas cuando se uti  
lizan las soluciones acuosas de las formas de las sales -  
de adición de ácido de los colorantes para teñir celulosa  
10 se indican en la quinta columna.

15

20

25

30

10038

TABLA I

Ejemplo Nº	Amina diazuada	Agente de Copulación	Número Promedio de grupos Aminometilo	Tonalidad
4	4-(6-metilbenzotiazol-2-il)anilina	beta naftol	1,4	Rojo amarillento
5	4-metoxianilina	"	1,5	Castaño pálido
6	2-metoxianilina	3-hidroxí-4'-cloro- -2-naftanilida	3,4	Rojo azulado
7	"	"	2,3	Rojo azulado
8	2-cloroanilina	"	2,7	Rojo amarillento
9	Anilina	3-hidroxí-2-naftanilida	2,5	Rojo amarillento
10	2-cloroanilina	3-hidroxí-2-nafto- -anísida	3,1 <sup>(A)</sup>	Rojo amarillento
11	4-cloroanilina	"	2,7	Rojo amarillento
12	5-N-fenilsulfamóil-2- -metoxianilina	"	4,2	Rojo
13	Anilina	3-hidroxí-2-nafto- -anísida	3,2	Rojo amarillento
14	2-Metoxianilina	"	2,2	Rojo azulado
15	Anilina	3-hidroxí-5'-cloro-2- -nafto- -anísida	3,1	Rojo amarillento

TABLA I (Continuación)

Ejemplo Nº	Amina diazoadada	Agente de Copulación	Número promedio de grupos Aminometilo	Tonalidad
16	<u>o</u> -Toluidina	3-hidroxí-5'-cloro- -2-naft- <u>o</u> -anisídida	2,6	Rojo amarillento
17	2-metoxianilina	3-hidroxí-2-nafto- - <u>o</u> -toluidida	2,8	Rojo azulado
18	2-cloroanilina	"	3,1	Rojo amarillento
19	Anilina	3-hidroxí-2-nafto- - <u>o</u> -penetídida	4,2	Rojo amarillento
20	<u>o</u> -Toluidina	"	3,3 <sup>(A)</sup>	Rojo azulado
21	2-metoxianilina	"	3,2	Rojo azulado
22	"	3-hidroxí-2-carbam- oilnaftaleno	2,1	Rojo azulado

(A) Análisis elemental establecido en presencia de un promedio de aproximadamente 0,4 substituyente de ácido sulfónico.

TABLA II

Ejemplo No	Aminas Tetra- azoadas	Agentes de Copulación	Número promedio de grupos aminometilo	Tonalidad
23	3,3'-dimetoxi-4,4'- diaminobifenilo	beta naftol	4,6 <sup>(A)</sup>	Violeta-rojizo
24	bis(4-aminofenil)- disulfuro	"	1,6	Anaranjado
25	Bis(3-amino-4-metoxi- fenil) sulfona	beta naftol	1,3	Anaranjado-rojizo
26	Bis(3-amino-4-metil- fenil) sulfona	"	3	Anaranjado-amarillento
27	4,4'-diaminobenzanilida	"	3,3	Rojo
28	Bis(4-aminofenil)-sul- fona	3-hidroxí-2-naftalida	4,4	Anaranjado-rojizo
29	"	3-hidroxí-2-nafto-o-- -anisidida	3,8	Rojo-amarillento
30	Bis(3-amino-4-metoxi- fenil) sulfona	"	4,4	Rojo
31	3,4'-diaminobenzanilida	"	4,1	Rojo-azulado
32	3',4'-diaminobenzanilida	"	3,5	Rojo-amarillento

33	3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminofenilo	3-hidroxi-2-nafto-0-anisidida	7	Violeta-rojizo
34	Bis(4-amino-fenil)disulfuro	3-hidroxi-2-nafto-0-fenetidida	5,4	Rojo-azulado
35	Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona	3-hidroxi-2-nafto-0-toluidida	5	Red
36	Bis(3-amino-4-metilfenil)sulfona	"	5,2	Anaranjado-rojizo
37	Bis(4-aminofenil)disulfuro	"	6,2	Rojo-azulado
38	4,4'-diaminobenzanilida	3-hidroxi-2-carbamoil-naftaleno	3,8	Rojo-azulado
39	3,3'-diaminobenzanilida	"	3,7	Rojo-amarillento
40	3,4'-diaminobenzanilida	"	4,1	Rojo-azulado
41	3'-4'-diaminobenzanilida	3-hidroxi-2-carbamoil-naftaleno	4,2	Rojo-amarillento
42	Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona	"	3,7	Rojo-amarillento
43	Bis(4-aminofenil)sulfona	3-hidroxi-2-N-(3-dimetilaminopropil)carbamoilnaftaleno	4	Rojo-amarillento

44	Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona	3-hidroxi-2-N-(3-dimetilaminopropil)carbamolnaftaleno	3	Rojo
45	4,4'-diaminobenzanilida	acetoacetanilida	4,5	Amarillento
46	"	2-metil-acetoacetanilida	4,5	Amarillento
47	"	2-metoxiacetoacetanilida	4,6	Amarillo
48	Bis(4-aminofenil)disulfuro	"	5	Amarillo-rojizo
49	"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	3,2	Amarillo-rojizo
50	Bis(4-aminofenil)sulfona	"	2,2	Amarillo-rojizo
51	Bis(3-amino-4-metoxifenil)sulfona	"	2	Amarillo-rojizo
52	4,4'-diaminobenzanilida	"	1,5	Amarillo-rojizo
53	3,3'-diaminobenzanilida	"	1,9	Amarillo-rojizo
54	4,4'-diaminobenzanilida	1-(4-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	1,7	Amarillo-rojizo
55	2-metoxianilina	N,N'-Bis(3-hidroxi-2-naftocarbonil)-diaminoetano	4	Rojo-azulado

(A) Análisis elemental estableció la presencia del promedio de aproximadamente 0,08 sustituyente de ácido sulfónico

1

5

10

15

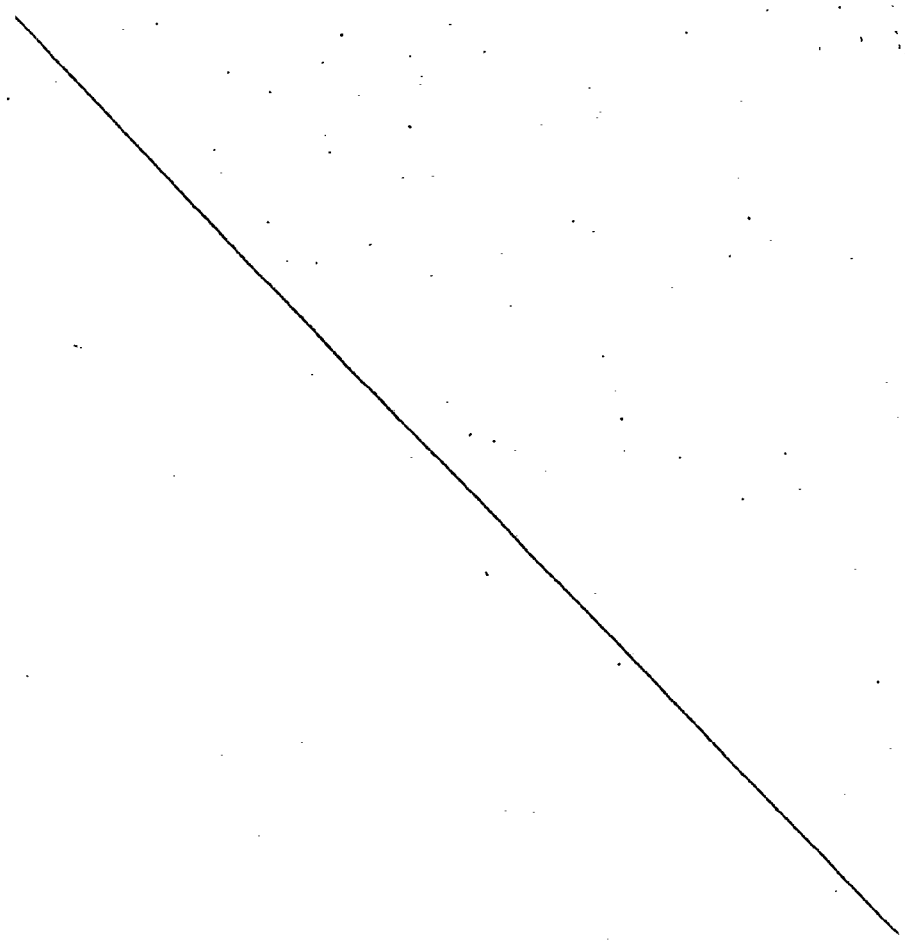
20

25

30

10038

Siguiendo los procedimientos de ensayo descriptos en el Ejemplo 1, anterior aquí, los productos finales poliaminometilados de los ejemplos 4 a 55 se ensayaron con relación a blanqueabilidad y escurrimiento en agua, jabón y leche. La siguiente Tabla provee los resultados de este ensayo. La blanqueabilidad se clasifica en una escala -- que es excelente, muy buena y regular. El grado de escurrimiento se clasifica en una escala ascendente que es -- ninguno, vestigio, escaso, moderado y apreciable.



1

TABLA III

Producto del Ejem plo Nº	Blanqueabilidad	Cantidad de escurrimiento en		
		Agua	Jabón	Leche
5	4 muy buena	vestigio	escasa	moderado
	5 excelente	escaso	moderado	"
	6 muy buena	"	escaso	"
	7 "	ninguno	vestigio	vestigio
	8 "	vestigio	escaso	escaso
10	9 excelente	"	"	"
	10 muy buena	ninguno	ninguno	vestigio
	11 "	"	escaso	escaso
	12 excelente	"	moderado	vestigio
	13 muy bueno	vestigio	vestigio	"
15	14 "	"	moderado	apreciable
	15 "	ninguno	escaso	escaso
	16 "	"	vestigio	vestigio
	17 "	vestigio	moderado	moderado
	18 "	ninguno	vestigio	escaso
20	19 "	"	"	vestigio
	20 "	vestigio	"	"
	21 "	"	escaso	escaso
	22 excelente	escaso	moderado	escaso
	23 "	vestigio	escaso	moderado
25	24 "	ninguno	vestigio	vestigio
	25 muy buena	"	"	"
	26 "	"	escaso	escaso
	27 excelente	"	"	vestigio
30	28 muy buena	"	vestigio	"

10038

1	29	muy buena	ninguno	vestigio	ninguno
	30	excelente	"	escaso	vestigio
	31	muy buena	"	vestigio	"
	32	"	"	"	ninguno
5	33	excelente	"	"	vestigio
	34	"	"	ninguno	ninguno
	35	"	"	escaso	vestigio
	36	muy buena	"	vestigio	"
	37	excelente	"	ninguno	ninguno
10	38	"	vestigio	vestigio	vestigio
	39	"	ninguno	escaso	"
	40	"	"	"	"
	41	"	vestigio	vestigio	vestigio
	42	"	"	"	"
15	43	"	"	"	moderado
	44	"	"	"	apreciable
	45	"	ninguno	"	vestigio
	46	"	"	"	"
	47	"	"	"	ninguno
20	48	excelente	"	"	"
	49	"	vestigio	moderado	escaso
	50	regular	ninguno	vestigio	vestigio
	51	excelente	"	escaso	"
	52	"	"	"	"
25	53	-	-	-	-
	54	excelente	vestigio	escaso	vestigio
	55	"	ninguno	vestigio	"

30

10038

1

EJEMPLO 56

Procediendo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2 parte B anterior, excepto que se utilizó la mezcla de colorante poliaminometilado preparada a partir del pigmento 4,4'-diaminobenzanilida-2-metoxiacetacetanilida (Ejemplo 47) en lugar de la mezcla de colorante poliaminometilado preparado a partir del pigmento 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo-2-metoxiacetacetanilida y se empleó ácido clorhídrico en lugar de ácido metanosulfónico que obtener 6,9 g de la forma de sal de adición de ácido clorhídrico de la mezcla de colorante azoico poliaminometilado del Ejemplo 47 que tiene un promedio de 4,6 porciones moleculares de aminometilo por molécula de colorante. El espectro de adsorción visible de una solución acuosa que contiene 0,025 g de la sal de adición de ácido del colorante por litro demostró una máxima de 403 milimicrones,  $A = 1,535$ .

10

15

EJEMPLO 57

Siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente en el Ejemplo 2, parte B, pero empleando la mezcla de pigmento poliaminometilado preparada a partir de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  beta naftol obtenido en el Ejemplo 23 anterior en lugar de la mezcla de pigmento poliaminometilado preparada a partir de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo y empleando ácido clorhídrico en lugar de ácido metanosulfónico, se obtuvo 3,5 g de la sal de adición de ácido clorhídrico de la mezcla de colorante azoico poliaminometilado descrita en el Ejemplo 23 que tiene un promedio de 4,6 porciones moleculares aminometilo por molécula de colorante. El espectro de adsorción -

20

25

30

10038

1 visible de una solución acuosa que contiene 0,029 g de la sal de adición de ácido del colorante por litro demostró una máxima a 535 milimicrones  $A = 1,224$ .

/ EJEMPLO 58

5 Procediendo de una manera similar a la descripta en el Ejemplo 2, parte B anterior, excepto que se empleó la mezcla de colorante poliaminometilado preparado a partir; del pigmento 4,4'-diaminobenzanilida  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-amino-carbonilnaftaleno que contiene aproximadamente 3,8 grupos aminometilo del Ejemplo 38 anterior en lugar de la mezcla de colorante poliaminometilada preparado a partir del pigmento 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  2-metoxiacetogacetanilida, y se empleó ácido acético en lugar de ácido metanosulfónico, se obtuvo 5,3 g de la forma de sal de adición de ácido acético de la mezcla de colorante azoico poliaminometilado del Ejemplo 38 como un sólido de apariencia metálica verde. El espectro de adsorción visible de una solución acuosa que contiene 0,025 g de la forma de sal de ácido acético de este colorante por litro demostró una máxima de 510 milimicrones,  $A = 1,055$ .

EJEMPLO 59

15 Siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente en el Ejemplo, parte B, pero empleando la mezcla de colorante poliaminometilado preparada a partir del pigmento 2-cloroanilina  $\rightarrow$  3-hidroxi-2-nafto-anisidida que contiene aproximadamente 3,1 grupos aminometilado, el producto descrito en el Ejemplo 10 anterior en lugar de la mezcla de colorante poliaminometilado preparada a partir del pigmento 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida y empleando ácido glicólico al 70%

1 - en lugar de ácido metanosulfónico, se obtuvo 24,5 g de la  
forma de sal de adición de ácido glicólico de la mezcla -  
del colorante azoico poliaminometilado del Ejemplo 10. -  
El espectro de adsorción visible de una solución acuosa -  
5 que contiene 0,05 g de la sal de adición de ácido del co-  
lorante por litro demostró una máxima a 498 milimicrones,  
A = 0,893.

#### EJEMPLO 60

10 Procediendo de una manera similar a la descrita en  
el Ejemplo 2, parte B anterior, excepto que se utilizó la  
mezcla de colorante azoico poliaminometilado preparado a  
partir del pigmento 2-metil-anilina  $\rightarrow$  5'-cloro-3-hidroxi-  
-2'-metoxi-2-naftanilida y que contiene aproximadamente -  
15 tres grupos aminometilo en lugar de la mezcla de coloran-  
te poliaminometilado preparado a partir del pigmento 3,3'-  
-dimetoxi-4,4'-diaminobifenilo  $\rightarrow$  2-metoxiacetoacetanilida  
y se empleó ácido glicólico en lugar de ácido metanosulfó-  
nico, se obtuvo 20,2 g de un sólido rojo que era la forma  
de sal de adición de ácido glicólico de la mezcla de colo-  
20 rante azoico poliaminometilado del Ejemplo 16. El espec-  
tro de adsorción visible de una solución acuosa que con-  
tiene 0,05 g de la sal de adición del ácido de colorante  
por litro demostró una máxima a 510 milimicrones, - -  
A = 0,740.

25

#### EJEMPLO 61

A 180 ml de ácido sulfúrico al 100% enfriado a una -  
temperatura en la gama de 10-15°C por medio de un baño de  
agua helada externo se agrega lentamente en aproximadamen-  
te 30 minutos 18,8 g de N-(hidroximetil)formamida. Mien-  
tras se mantuvo la temperatura en la gama de 10-15°C, se

30

10038

1 - agregó gradualmente a la solución en un período de aproxima-  
madamente una hora 16,6 g del colorante azoico amarillo -  
4,4'-diaminobenzanilida → acetoacet-o-anisidida. La mez-  
5 cla de reacción resultante luego se agitó durante aproxima-  
damente 19 horas a temperatura ambiente. Luego de ahog-  
gar la solución de reacción en un litro de una mezcla de  
hielo y agua, se diluyó adicionalmente hasta 1,6 l. El -  
sólido que se separó se filtró y se lavó libre de sulfato  
hacia un ensayo con cloruro de bario acuoso con agua. La  
10 pulpa se volvió a suspender con agitación en 275 ml de --  
agua que contenía 15,0 ml de ácido clorhídrico concentra-  
do y la suspensión se calentó a reflujo durante aproxima-  
damente 2 1/2 horas. Luego de enfriar a temperatura am--  
biente el pH de la solución así formada se reguló lenta--  
15 mente a 7,0 con amoníaco acuoso; se agregó 15,0 g de clo-  
ruro de sodio, y el precipitado floculante que se formó -  
se recogió por filtración. El producto humedecido con --  
agua resultante se mezcló con 15,0 ml de ácido acético --  
glacial y 10,1 ml de etilenglicol y se calentó para obte-  
20 ner 14,9 g de una solución de color castaño amarillento -  
oscuro que contenía 13,7% en peso de la composición total  
de la mezcla disuelta de constituyente del colorante po--  
liaminometilado que tiene un promedio de 4,5 grupos amino  
metilo por molécula de colorante cuando se analiza median-  
25 te medios espectrofotométricos. Este concentrado contiene  
aproximadamente 6,7% de etilenglicol y aproximadamente --  
69,6% de agua, cada uno en peso de la composición total.

Papel teñido con diluciones acuosas de este concen--  
trado, de acuerdo con el procedimiento descrito en el --  
30 Ejemplo 1 tiene una tonalidad amarilla.

1

EJEMPLO 62

5

10

15

Con agitación, se agregó lentamente 30 g de N-(hidroximetil)formamida a 290 ml de ácido metanosulfónico al 98% mientras se mantuvo a 8-10°C por medio de un baño de agua helada externo. A la mezcla resultante se agregó lentamente a 8-10°C 34 g del compuesto azoico p-anisidida → 3-hidroxi-2-naft-o-anisidida. Luego de agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 horas, la solución resultante se agregó lentamente a un litro de agua - el pH se reguló a 7,5 mediante la adición de hidróxido de sodio acuoso al 50%. El sólido que se precipitó se recogió por filtración, se lavó y se secó en vacío a 60°C para obtener 36 g de una mezcla que comprendía esencialmente un compuesto monoazoico poliaminometilado con un promedio de 2,5 porciones moleculares aminometilo por molécula.

20

25

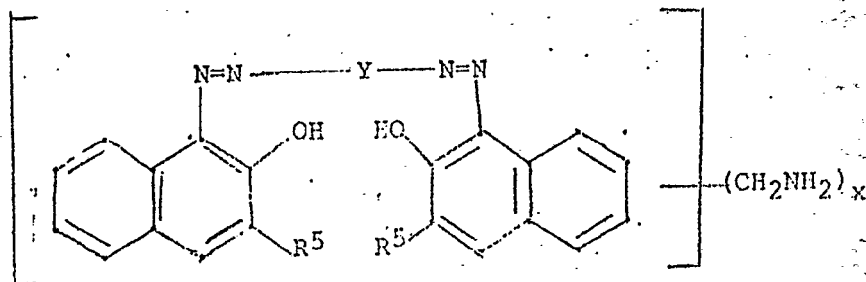
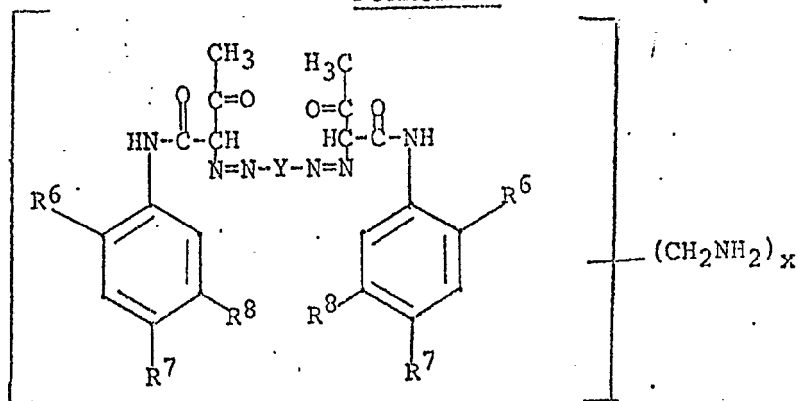
30

10038

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

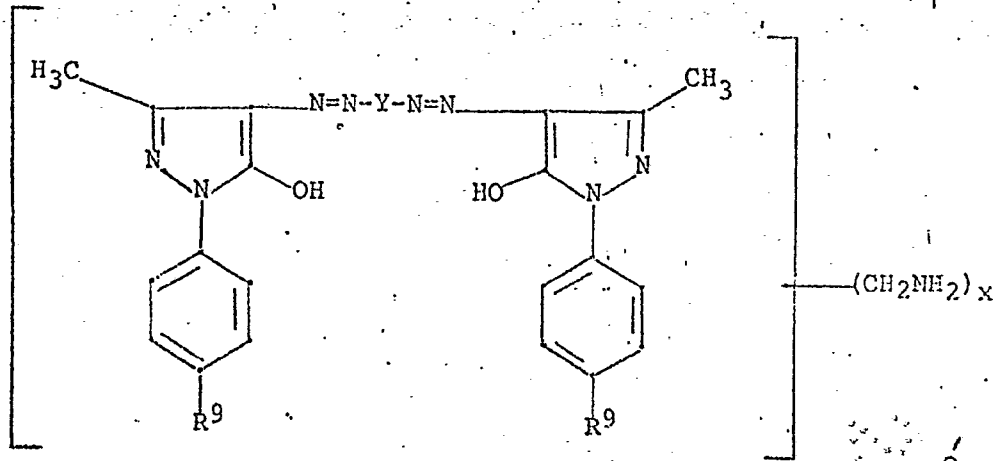
1ª.- Un procedimiento para preparar un compuesto azoico poliaminometilado que tiene la fórmula I, II, III ó IV

FORMULA IFORMULA II

1

5

10

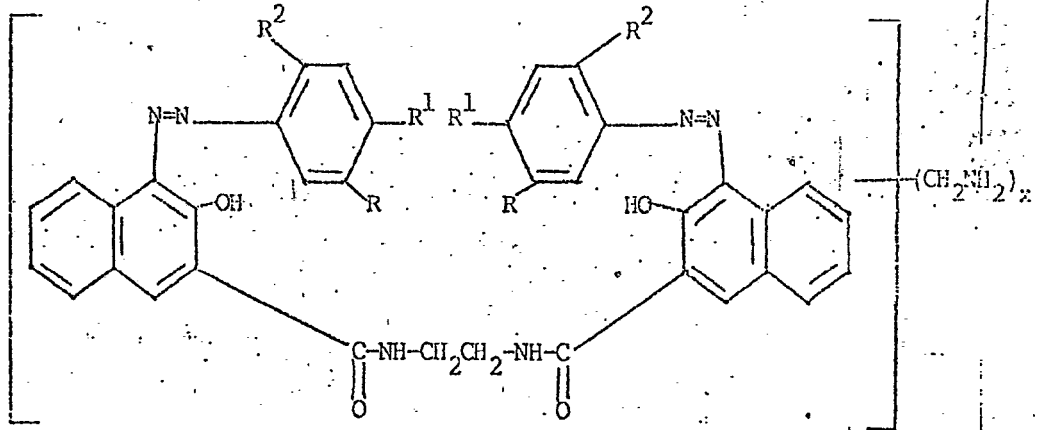


FORMULA III

15

20

25



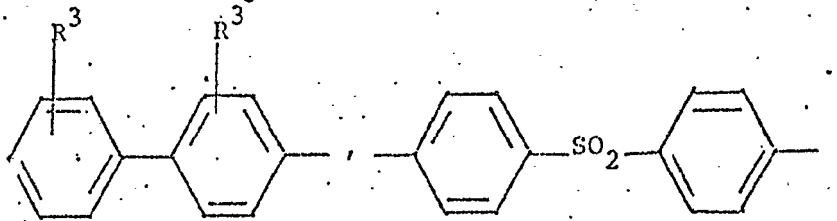
FORMULA IV

30

10038

1 en donde: Y representa un radical bivalente que tiene la  
fórmula A, B, C, D ó E,

5

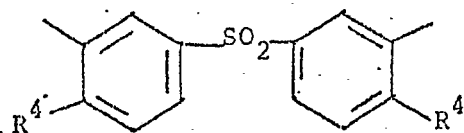


10

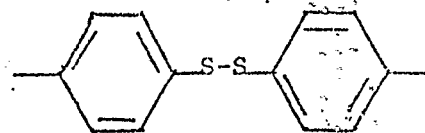
A

B

5



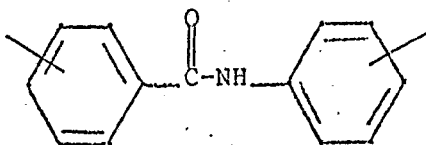
C



D

15

6



E

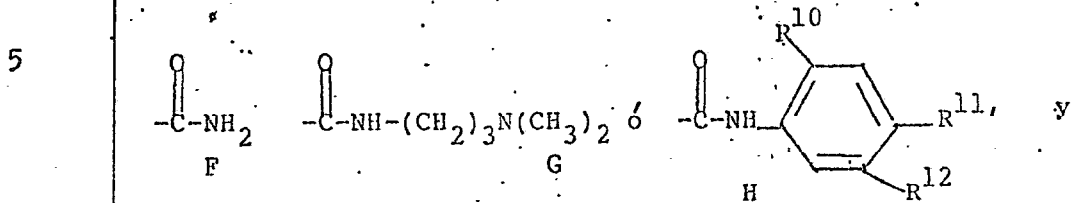
20

25

R representa hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi o N-fenilsulfamoilo,  $R^1$  representa hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi, halo, N-fenilsulfamoilo, o 6-metilbenzotiazol-2-ilo,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi o halo,  $R^4$  representa hidrógeno,  $C_1$  a  $C_3$  alquilo,  $C_1$  a  $C_3$  alcoxi,

30

1  $R^5$  representa hidrógeno o un radical monovalente que tiene la fórmula F, G ó H



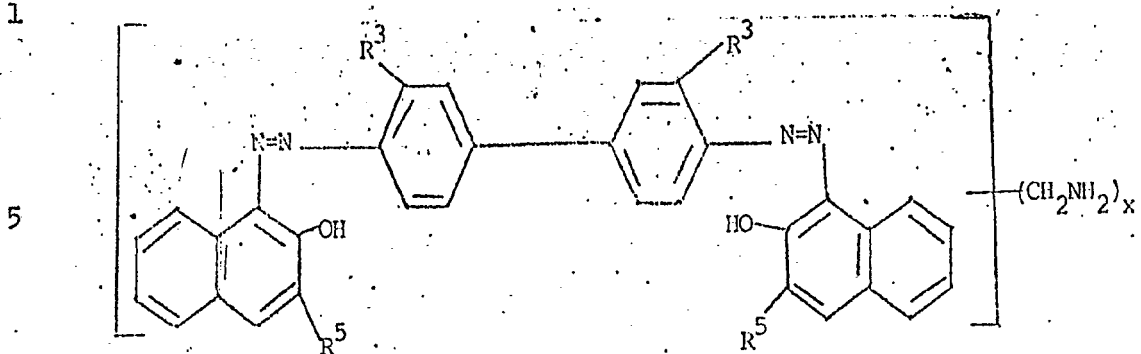
10  $R^9$  representa hidrógeno o  $C_1$  a  $C_3$  alquilo; o una forma de sal de adición de ácido de dicho compuesto; conteniendo dicho compuesto opcionalmente substituyentes de ácido sulfónico y/o formamidometilo en una cantidad insuficiente para producir efectos de uso indeseables, caracterizado por poliaminometilar un compuesto disazoico de la fórmula representada dentro de los corchetes ( $[ \quad ]$ ) en las fórmula I, II, III ó IV por lo cual se produce una mezcla de dichos compuestos poliaminometilados, teniendo dicha mezcla un promedio de x grupos aminometilo por molécula, en donde la reacción se lleva a cabo de manera que x representa un número en la gama de 1 a 8.

20 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula I y x es 2 a 7.

25 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula V.

30

10038



FORMULA V

10 4a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3a, caracterizado por el hecho de que R<sup>3</sup> es metoxi y R<sup>5</sup> es hidrógeno.

15 5a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado por el hecho de que Y tiene la fórmula B y R<sup>5</sup> tiene la fórmula H.

6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, caracterizado por el hecho de que R<sup>10</sup> es metoxi y R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son cada uno hidrógeno.

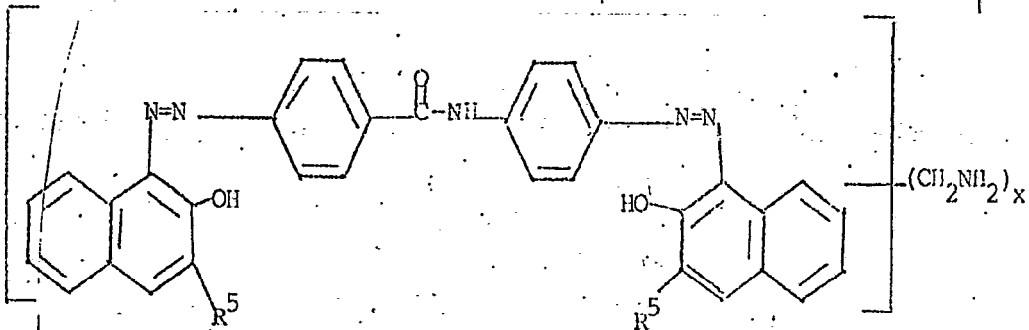
20 7a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado por el hecho de que Y tiene la fórmula C y R<sup>4</sup> es metilo o metoxi.

8a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado por el hecho de que Y tiene la fórmula D y R<sup>5</sup> tiene la fórmula H.

25 9a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8a, caracterizado por el hecho de que R<sup>10</sup> es metilo y R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son cada uno hidrógeno.

30 10a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula VI, VII, VIII ó IX.

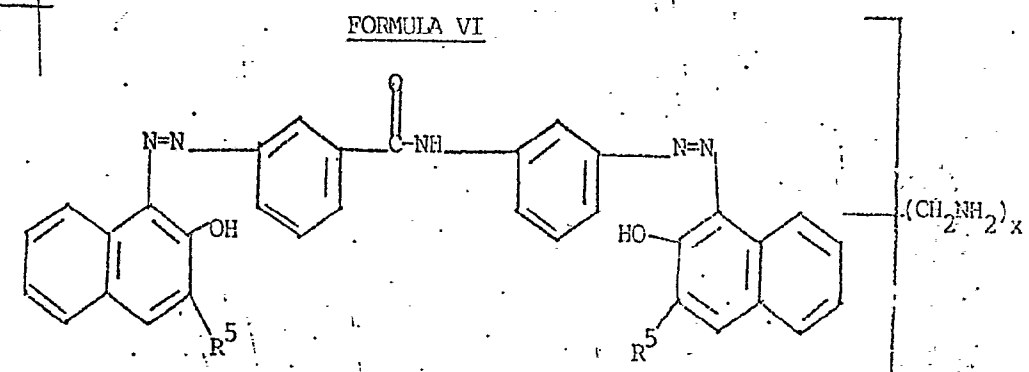
1



5

FORMULA VI

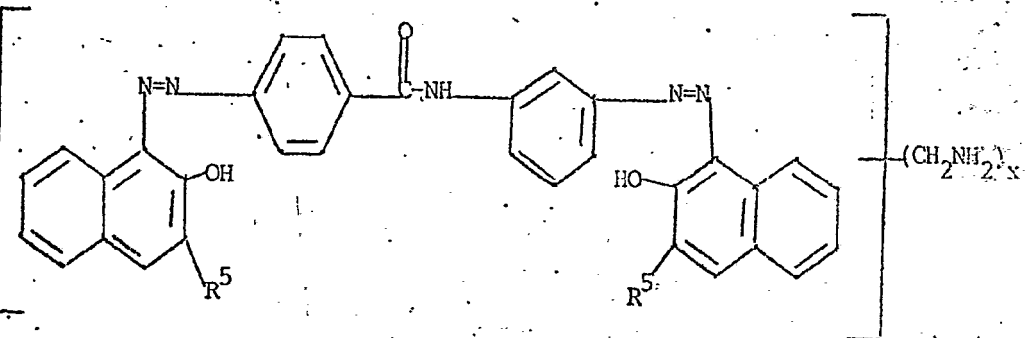
10



15

FORMULA VII

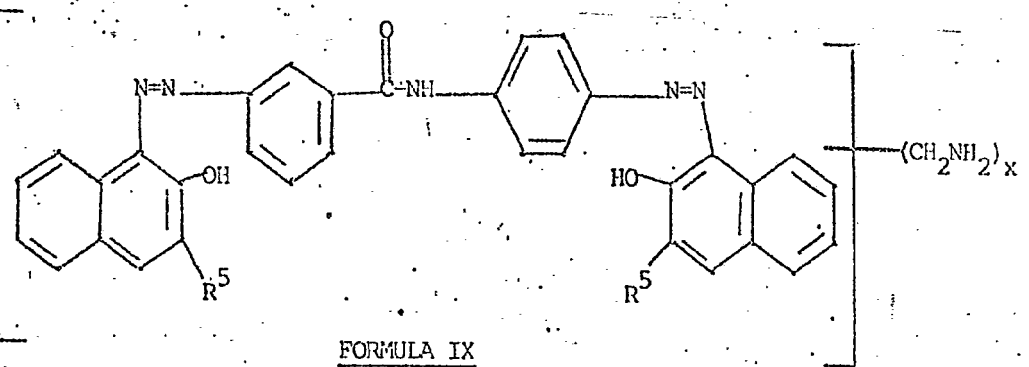
20



25

FORMULA VIII

30



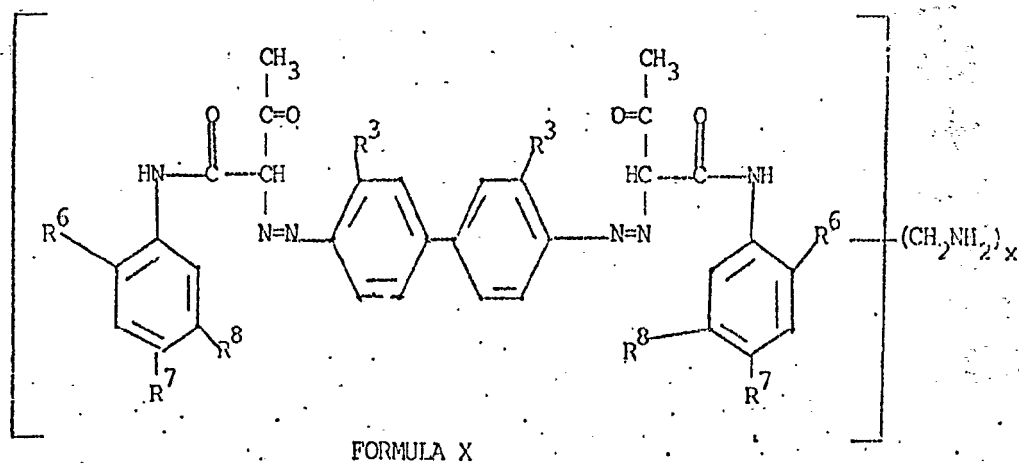
FORMULA IX

10038

1 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 10ª, caracterizado por el hecho de que  $R^5$  es hidrógeno, carbamóilo, N-(o-metoxifenil)-carbamóilo, ó N-(o-tolil)carbamóilo.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula II y x es 3 a 8.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido es de la fórmula X.



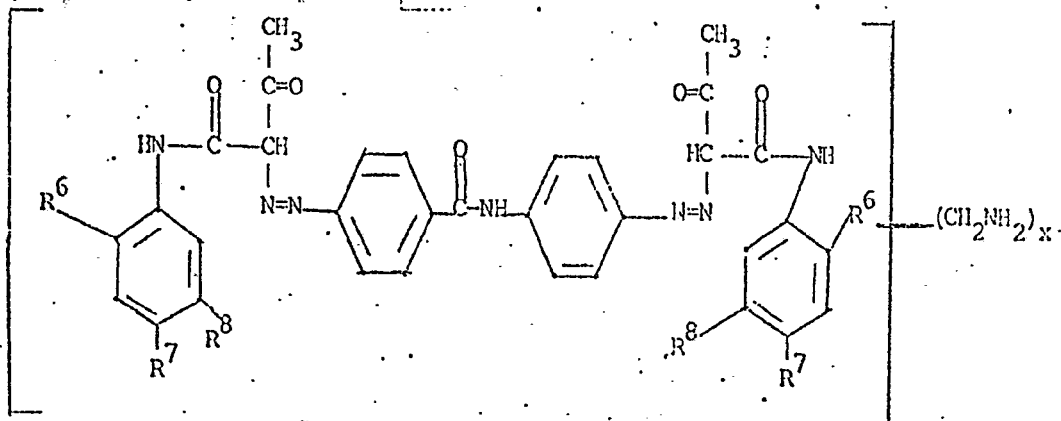
25 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, caracterizado por el hecho de que  $R^3$  y  $R^6$  son cada uno metoxi; y  $R^7$  y  $R^8$  son cada uno hidrógeno.

30 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula XI.

1

5

10



16<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno hidrógeno.

15

17<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que R<sup>6</sup> es metilo y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno hidrógeno.

20

18<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que R<sup>6</sup> es metoxi y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno hidrógeno.

25

19<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que Y tiene la fórmula D, R<sup>6</sup> es metoxi, y R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno hidrógeno.

20<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido es de la fórmula III y x es 1 a 6.

30

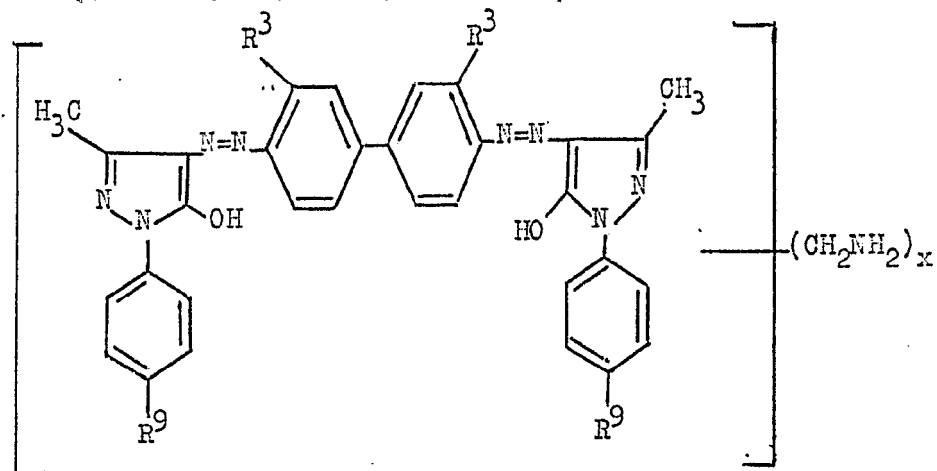
21<sup>a</sup>.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico producido tiene la fórmula XII.

10038

1

5

10



FORMULA XII

15

22ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21ª, caracterizado por el hecho de que  $R^3$  es metoxi y  $R^9$  es hidrógeno.

23ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto disazoico es de la fórmula IV y  $x$  es 2 a 6.

20

24ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23ª, caracterizado por el hecho de que  $R$  y  $R^1$  son cada uno hidrógeno y  $R^2$  es metoxi.

25

25ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la poliaminometilación comprende hacer reaccionar un compuesto disazoico o monoazoico con  $x$  y  $x'$  respectivamente equivalentes moleculares de N-(hidroximetil)formamida por equivalente molecular de dicho compuesto disazoico o monoazoico en presencia de un agente de condensación ácido bajo condiciones deshidratantes para producir

30

1 una mezcla de compuestos disazoicos o monoazoicos poliamidometilados; e hidrolizar dicha dicha mezcla de compuestos disazoicos o monoazoicos poliamidometilados.

5 26ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25ª, caracterizado por el hecho de que la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de un ácido y el compuesto obtenido en la forma de una sal de adición de ácido se hace reaccionar con una base para obtener el producto en la forma de base libre.

10 27ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por hacer reaccionar un compuesto obtenido en la forma de base libre con un ácido para obtener una forma de sal de adición de ácido del mismo.

15 28ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO AZOICO POLIAMINOMETILADO".

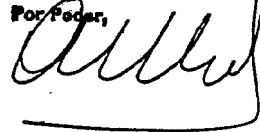
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de SESENTA Y TRES hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12. DIC. 1978

P.A.

Alberto de Ezabura  
Por Feder,



25

30  
11128