



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

470514

21

FECHA DE PRESENTACION

22 MAYO 1978

A 1

(CAS 1-11154/TRC 49)

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
799909	23 Mayo 1977	USA

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

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SOLUCION COLORANTE DE DIAZO-UREA CONCENTRADA Y ESTABLE"

71 SOLICITANTE (S)
TOMS RIVER CHEMICAL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Route 37, Toms River, N.J. 08753 (USA)

72 INVENTOR (ES)
Hans Alfred Stingl

73 TITULAR (ES)
TOMS RIVER CHEMICAL CORPORATION

74 REPRESENTANTE
DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Propiedad Industrial

DESCRIPCION DE LA PRACTICA ANTERIOR

5. Conocida es la fabricación de formas comerciales líquidas de colorantes, altamente concentradas, por disolución de los polvos o las pastas de colorante en medios apropiados acuoso, orgánicos u orgánicoacuoso, con lo cual se producen preparaciones de colorante líquidas muy concentradas que en el aspecto del manejo y el uso ofrecen diversas ventajas respecto a las preparaciones de colorante secas.

10. Los polvos secos de colorante son de fabricación engorrosa y difíciles de usar en los molinos para la tinción del papel. En la fabricación de los polvos de colorante se requieren operaciones de secamiento, molturación, tratamiento del polvillo y estandarización. Además de los problemas del polvillo, la concentración cromática en la máquina holandesa de agua fría de los polvos colorantes sobre papel preparado a base de la pasta secada es generalmente baja. Por otra parte, la lentitud con la que los polvos colorantes se disuelven en el agua fría es una desventaja particular, sobre todo durante los meses invernales, cuando la temperatura del agua utilizada en las operaciones de tinción del papel se acerca al punto de congelación. Esta falta de solubilidad hace difícil también el empleo de tales

colorantes en los sistemas continuos, en los que el bombeo y la dosificación de soluciones o suspensiones colorantes uniformes son indispensables para un trabajo eficiente.

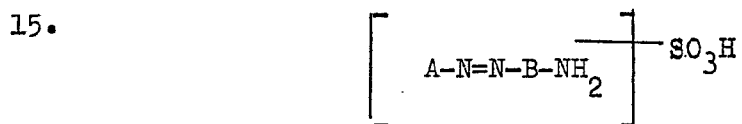
5. Sin embargo, la fabricación de preparaciones líquidas y concentradas de colorante suele acompañarse de dificultades porque los colorantes empleados como productos de partida se han obtenido en la mayoría de los casos por salificación y en consecuencia contienen una proporción considerable de sales, que a veces resultan perjudiciales cuando se fabrican preparaciones líquidas y cuya presencia puede afectar adversamente a la estabilidad de tales soluciones.
- 10.
15. La práctica anterior, como ejemplo la patente norteamericana 3.621.008, ha preparado colorantes bis-ureicos solubles fosgenando en solución acuosa la sal de Na^+ , K^+ , Li^+ o NH_4^+ de una sulfo- o carboxi-arilazoarilamina en la que el 50 % a lo menos de los cationes es Li^+ o NH_4^+ .
20. Con la práctica del invento que aquí se revela no sólo es posible obtener colorantes que son más solubles, sino que forman soluciones estables y con mayor concentración de colorante que la que puede obtenerse por los métodos de
25. la práctica anterior.

El empleo de una base de litio, como se reivindica, para mantener el índice de pH deseado du-

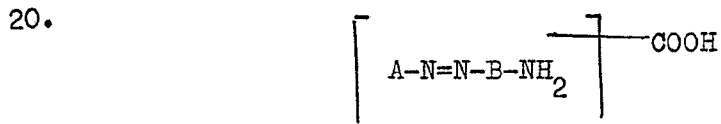
5. rante la fosgenación es muy importante y superior en mucho al empleo de una alcanolamina para regular el pH en el curso de la reacción de fosgenación, porque en este último caso se forma un precipitado bastante grande de cloruro de alcanolamonio, el cual exige luego excesiva dilución para disolver el precipitado o una operación importante de filtración para obtener solución concentrada.

RESUMEN DEL INVENTO

10. Se ha descubierto ahora que es posible preparar soluciones de colorante estables y concentradas y con escaso contenido de iones metálicos si se forma una sal alcanolamónica terciaria de un compuesto de la fórmula I



solo o en combinación con un compuesto de la fórmula II

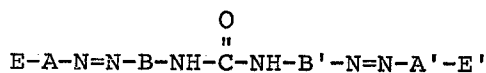


25. y luego se fosgena la sal a temperatura de 35 a 60° C en presencia de agua, mientras se mantiene con una base de litio la escala de pH entre 5,0 y 8,5, a con-

dición de que los compuestos de la fórmula II se usen solamente como mezclas con compuestos de la fórmula I y éstos se hallen en la mezcla en cantidad de 50 % molar por lo menos. A y B, en la fórmula,

5. representan independientemente un grupo fenilénico o un grupo naftilénico, uno de los cuales debe llevar el grupo de ácido sulfónico o carboxílico. A y B pueden además llevar cada uno uno o dos substituyentes tomados del grupo constituido por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxialquilo inferior, hidroxialcoxilo inferior y halógeno, y/o un substituyente tomado del grupo constituido por hidroxilo, nitro, ciano, trifluorometilo, carboxilo y SO_3M (donde M es K, Na, Li o H).
- 10.

15. La fosgenación que aquí se ha descrito de los compuestos aminoazoicos escogidos produce, en solución, colorantes disazoureicos de la fórmula



en la que

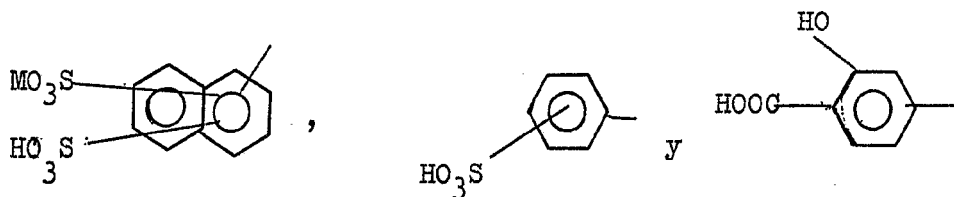
20. A, A', B y B' tienen el mismo significado que se ha indicado antes para A y B,
E es SO_3H y
E' es SO_3H o $COOH$.

25. La reacción de fosgenación puede efectuarse con un solo compuesto de ácido sulfónico aminoazoico, con una mezcla de compuestos de ácido sulfónico aminoazoico

- o con una mezcla de uno o más compuestos de ácido sulfónico aminoazoico y uno o más compuestos de ácido carboxílico aminoazoico, a condición, en el último caso, de que el 50 % molar, por lo menos,
5. de la mezcla sea un compuesto de ácido sulfónico aminoazoico o una mezcla de compuestos de ácido sulfónico aminoazoico. El experto en la materia advertirá que la representación estructural anterior de los colorantes disazoureicos describe realmente
10. el resultado medio de la reacción de fosgenación. Es decir, cuando los materiales de partida aminoazoicos se usan como mezcla (o sea cuando A y A' y/o B y B' no son idénticos o cuando se elige una mezcla de colorantes de ácido sulfónico y de ácido
15. carboxílico), el producto final, si se produce por combinación al azar, contendrá algo de cada clase de colorante disazoureico simétrico, así como la estructura asimétrica. Por consiguiente, además de describir una de las especies de producto final presentes después de la fosgenación, la estructura anterior representa también la composición media de las contribuciones sumadas de cada una de las especies posibles cuando se usan materiales de partida mixtos.
- 20.
- Por la exposición anterior se apreciará
25. que A y A' pueden ser iguales o diferentes y B y B' pueden ser iguales o diferentes. En la exposición anterior de las porciones A y B preferidas que aparecen.

en los colorantes utilizados como material de partida se advertirá que las preferencias para A y B en los materiales de partida se aplican también a A' y B' en el producto final.

5. Se prefiere que B sea fenileno, ya sea insustituído, ya sea sustituido con uno o dos sustituyentes tomados del grupo constituido por metilo, metoxilo y cloro; y que A sea fenileno o naftileno, particularmente cuando A sustituido se toma del grupo constituido por sulfofenilo, carboxifenilo, mono- o di-sulfonaftilo y carboxinaftilo, ya sea no ulteriormente sustituido, ya sea sustituido con uno o dos sustituyentes tomados del grupo constituido por metilo, metoxilo, etoxilo, hidroxietilo, hidroxietoxilo y cloro y/o con un sustituyente tomado del grupo constituido por hidroxilo y SO_3M . Radicales A sustituidos que se prefieren especialmente son:
- 10.
- 15.



Los compuestos aminoazoicos pueden sintetizarse por métodos bien conocidos de la práctica anterior; por ejemplo, diazoando una sulfo- y/o carboxi- arilamina apropiada y copulando luego el compuesto de diazonio con una segunda arilamina apropiada de la

serie bencénica o naftalénica, tal como una anilina, toluidina o cresidina tal cual o en la forma de un ácido N-metansulfónico, en cuyo caso la copulación va seguida de una etapa de saponificación para obtener el compuesto aminoazoico.

5.

El compuesto aminoazoico puede aislarse en su forma de ácido libre después de la preparación. Si el compuesto aminoazoico aparece como sal, se le puede convertir a la forma de ácido libre por saponificación en agua con un ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico o el sulfúrico. La forma de ácido precipitada se separa por filtración y se lava, si es necesario, para reducir aun más la cantidad de cationes indeseables, por ejemplo con ácido clorhídrico 0,1 N que contenga 0 a 5 % de cloruro de sodio.

10.

15.

La producción de las soluciones concentradas de colorante se inicia, por ejemplo, disolviendo la torta de filtro ácidoacuosa del compuesto aminoazoico descrita antes en una cantidad suficiente de una alcanolamina líquida o en una solución acuosa concentrada de ésta, para obtener una solución neutra o ligeramente alcalina a 20 - 50° C, la cual contiene entonces la sal alcanolamónica del compuesto aminoazoico.

20.

25.

Como aminas terciarias que pueden usarse para neutralizar los compuestos aminoazóicos ácidos a que se refiere el invento figuran las aminas de la fórmula



en la que uno a lo menos de los símbolos

- X, Y y Z es hidroxialquilo inferior o hidroxialcoxiloinferior-alquilo inferior, optativamente substituído con grupos hidroxílicos suplementarios y que contiene de 2 a 6 átomos de C, como por ejemplo los radicales siguientes:
5. CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CHOHCH_3$,
 $CH_2CHOHCH_2OH$, $CH_2(CHOH)_4CH_2OH$, $CH_2-C(CH_2OH)_3$,
 $CH_2CHOHCH_2OCH_2CH_2OH$, $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
 $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
y dos a lo sumo de los símbolos
10. CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CHOHCH_3$,
 $CH_2CHOHCH_2OH$, $CH_2(CHOH)_4CH_2OH$, $CH_2-C(CH_2OH)_3$,
 $CH_2CHOHCH_2OCH_2CH_2OH$, $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
 $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
y dos a lo sumo de los símbolos
15. X, Y y Z pueden ser también alquilo de C_{1-4} , especialmente metilo.
- Ejemplos de tales aminas son:
20. $CH_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$, $CH_3-N(CH_2CHOHCH_2OH)_2$,
 $CH_3-N(CH_2CH_2OH)-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$,
 $CH_3-N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$,
 $CH_3-N(CH_2CH_2OH)-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
 $(CH_3)_2N-CH_2CHOHCH_2OH$, $(CH_3)_2N-CH_2C(CH_2OH)_3$,
 $(CH_3)_2N-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$, $(CH_3)_2N-CH_2CHOHCH_2OCH_2CH_2OH$,
 $(CH_3)_2N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $(CH_3)_2CH-N(CH_3)-CH_2CH_2OH$,
 $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
25. $(HOCH_2CH_2)_2N-CH_2CH_2CH_2OH$, $(HOCH_2CH_2)_2N-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$,
 $HOCH_2CH_2-N(CH_2CHOHCH_3)_2$, $HOCH_2CH_2-N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$,
 $N(CH_2CH_2CH_2OH)_3$, $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$,
 $N(CH_2CHOHCH_2OH)_3$.

Alcanolaminas terciarias que se usan con preferencia para neutralizar los compuestos aminoazoicos ácidos antes de la fosgenación son:

5. trietanolamina, $N(CH_2CH_2OH)_3$;
2-N,N-dimetilaminoetanol, $(CH_3)_2N-CH_2CH_2ON$;
y N-metil-dietanolamina, $CH_3-N(CH_2CH_2OH)_2$.

10. La reacción de fosgenación de este invento se realiza introduciendo fosgeno en una solución acuosa de una sal alcanolamónica de un compuesto aminoazoico apropiado o una mezcla de éstos, por ejemplo haciendo burbujear gas fosgeno dentro del recipiente de reacción debajo de la superficie de la solución acuosa.

15. Tan pronto como se añade fosgeno, el pH disminuye a causa del desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Durante la reacción el pH de la mezcla se mantiene a 5,0 - 8,5 con una base de litio tal como el bicarbonato de litio, el carbonato de litio o, de preferencia, el hidróxido de litio. La gama preferida de pH es la de 6,5 a 7,8. Con pH inferior a 4,0 la
20. rapidez de la reacción es indeseablemente baja y resulta difícil mantener una solución o suspensión fina de los reactivos y el producto. Con pH superior a 7,8 se favorece la hidrólisis concurrente de fosgeno, por lo que hay pérdida excesiva de reactivo. La base
25. preferida es el hidróxido de litio. El carbonato de litio es de adición más difícil porque su escasa solubilidad en agua excluye el uso de una solución acuosa

concentrada. El bicarbonato de litio es menos básico y por lo tanto de empleo más caro. Hasta el 35 % de la base de litio elegida puede ser optativamente suplido por el equivalente de una alcanolamina terciaria apropiada, en particular la trietanolamina, la N-metil-dietanolamina o el 2-N,N-dimetilaminoetanol, para mantener el índice deseado de pH durante la introducción de fosgeno.

La temperatura de reacción debe ser tal que durante toda la reacción se mantenga preferentemente una solución, o a lo menos una lechada finamente dividida, muy flúida. La temperatura elegida dependerá en cierto grado del volumen de agua que exista y éste dependerá en cierto grado de la concentración de colorante que se desee en el producto de la reacción, puesto que el invento aquí expuesto permite el uso directo del producto de reacción líquido. La temperatura preferida es la de 35 a 60° C, porque en esta gama puede lograrse una combinación excelente de la rapidez de reacción y la solubilidad. Además, a esta temperatura la reacción puede efectuarse a la presión atmosférica, lo que simplifica las necesidades de equipo.

Teóricamente se requieren dos moles del compuesto aminoazoico apropiado por cada mol de fosgeno. Dado que es inevitable cierta hidrólisis de fosgeno, debe usarse un exceso sobre la cantidad estequiométrica de este reactivo. Pero como resulta di-

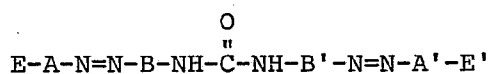
- fácil prever la cantidad de fosgeno que se perderá por hidrólisis, se prefiere seguir el progreso de la reacción tomando de cuando en cuando una muestra de la mezcla reaccional y, o bien acidificándola para observar el cambio de color, que es diferente con la azoamina y el producto fosgenado, o bien comprobando la desaparición o casi desaparición del compuesto o los compuestos aminoazoicos originales por un método cromatográfico.
- 5.
10. Una vez terminada la reacción de fosgenación, se enfría la mezcla reaccional y se ajusta el pH, de ordinario a 7,0 - 8,0. Luego pueden tomarse muestras del producto reaccional líquido para comprobar la estandarización, se le diluye con agua. se le concentra, si es necesario, para conseguir la concentración colorante deseada y se le envasa para expendición y uso directo. El procedimiento de este invento no excluye el aislamiento del producto colorante ni el uso del polvo colorante resultante de manera análoga a la de los colorantes semejantes de la práctica anterior. Todas las ventajas de este invento referentes a la mejora de la preparación, mayor solubilidad de los colorantes, etc., atañen también a los polvos colorantes preparados por medio de este invento. Sin embargo, dado que el procedimiento aquí revelado proporciona un producto líquido concentrado, la economía propugna a menudo el uso de los productos
- 15.
- 20.
- 25.

- líquidos directamente. Por el procedimiento de este invento pueden prepararse soluciones acuosas estables que contienen de un 10 % a un 50 % en peso de ingrediente colorante activo. Además, el procedimiento de este invento permite la introducción de aditivos, por ejemplo urea, disolventes orgánicos o agentes dispersantes, directamente en la mezcla reaccional de fosgenación.
- 5.
- Los agentes solubilizantes auxiliares que pueden optativamente añadirse incluyen: las amidas de ácidos inorgánicos u orgánicos, de preferencia amidas de ácidos carboxílicos, por ejemplo las de ácidos carboxílicos monobásicos o dibásicos, como las amidas de ácidos carboxílicos con 8 átomos de C a lo sumo, por ejemplo 2 a 4 átomos de C, como la acetamida, la amida de ácido propiónico y asimismo la diamida de ácido malónico. La urea y los derivados de urea son particularmente apropiados; ejemplos son, además de la propia urea, los compuestos alquilureicos substituídos o insubstituídos, como la metilurea y la etilurea, la N,N'-dimetilurea y las ureas de dihidroxialquilo inferior. Asimismo tienen aptitud la guanidina y sus derivados, como la metilguanidina. También pueden usarse formamidas, como las alquilformamidas, por ejemplo la metilformamida y la dimetilformamida, así como amidas y diamidas de ácido sulfónico. Igualmente pueden añadirse glicoles y éteres glicólicos, como cellosolve, carbitol, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Otros agentes auxiliares son, por ejemplo, los agentes antiespumantes.

El nuevo procedimiento es particularmente valioso para la producción de colorantes disazoicos de la fórmula

5.



en la que

10.

-A-E y -A'-E' representan radicales de componentes disazoicos de la serie sulfobencénica o mono- o di-sulfonaftalénica y

B y B' representan radicales de componentes de copulación de la serie bencénica (véase, por ejemplo, los Ejemplos 3

15.

y 4),

mientras que

A y A' y/o B y B'

pueden ser también idénticos, como se describe, verbigracia, en el Ejemplo 1.

20.

25.

El nuevo procedimiento es asimismo particularmente valioso para la producción de colorantes disazoicos de la misma fórmula en los que E-A- representa un radical de un componente diazoico de la serie sulfobencénica o mono- o di-sulfonaftalénica, E'-A'- representa un radical de la serie carboxibencénica o carboxinaftalénica y B y B' tienen el mismo significado que antes, verbigracia tal como se describe en el Ejemplo 2.

Las soluciones muy concentradas de sales amónicas terciarias de colorantes directos obtenidas por el procedimiento de este invento contienen, en porcentaje ponderal:

5. a) 10 a 50 %, especialmente 18 a 40 %, de la sal alcanolamónica terciaria de un colorante disazoureico tal como se ha descrito antes,
- b) un 20 a un 90 % de agua, especialmente un 50 a 80 % de agua,
10. c) un 1 % o menos de Li^+ , pero especialmente un 0,5 a 0,9 % de Li^+ ,
- d) menos de un 1,5 % de Na^+ , especialmente un 0,05 a 1,0 % de Na^+ ,
- e) un 3 a 15 % de sal alcanolamónica terciaria calculada como amina libre, especialmente un 3,5 a 10 %, y
15. f) 0 a un 40 % de un agente auxiliar o una combinación de agentes auxiliares, especialmente un agente reforzador de la solubilidad.

20. Las soluciones muy concentrada de este invento resultan estables aun después de almacenamiento prolongado y el colorante no cristaliza ni se descompone. Son miscibles en cualquier proporción con el agua y/o con los disolventes orgánicos miscibles con el agua. Resultan especialmente aptas para componer
25. soluciones destinadas a teñir la pasta de papel y para

teñir fibras textiles, pero pueden usarse también para otros fines.

- Los colorantes de este invento pueden usarse directamente en forma de una solución tal como han sido preparados, o como polvos secos, para teñir materiales celulósicos, especialmente papel en el equipo usual de las fábricas papeleras. La descripción que sigue presenta un ejemplo típico de operación de teñido: Normalmente se añaden 0,1 a 3,0 partes del líquido colorante a una lechada acuosa de 100 partes (respecto a la materia seca) de pasta sulfítica blanqueada en 5.000 partes de agua, a la temperatura del ambiente (2° a 38° C); se agregan luego 0,5 a 3 partes de encolado de colofonia (rosinato sódico) y 1 a 4 partes de octadecahidrato de sulfato de aluminio. Se agita perfectamente la mezcla por 10 a 20 minutos y se añade agua según convenga para ajustar un total de 20.000 a 25.000 partes. Se fabrica luego el papel de la manera acostumbrada. Los líquidos colorantes de este invento pueden usarse también para colorear papel en continuo por dosificación constante del líquido tintóreo a la lechada de la pasta o, en formulaciones líquidas, para teñir e imprimir papel y cartón por aplicación superficial.

25.

Ejemplo 1

Se disuelven en 36 partes de trietanolamina y 24 partes de agua, a pH 7 - 8 y 35° C, 84,2

- partes de ácido 2-(4'-amino-2'-tolilazo)-naftalen-6,8-disulfónico en forma de torta de filtro que contiene alrededor del 50 % de agua, obtenido por combinación de ácido 2-amino-naftalen-6,8-disulfónico, diazoado, con m-toluidina de manera conocida,
5. por ejemplo en medio acuoso, a temperatura de 10° a 25° C y con pH ajustado a 3, y aislamiento por filtración con pH alrededor de 1 del producto de copulación precipitado, seguido por lavado con ácido
10. clorhídrico 0,1 N suficiente para reemplazar las aguas madres cargadas de sal procedentes de la torta de filtro. Con agitación, se introduce fosgeno y se deja que la temperatura suba por encima de 40° C. La caída del pH se mantiene entre 6,7 y 7,5 por adición
15. gradual de solución acuosa 4,6 N de hidróxido de litio hasta que el compuesto aminoazoico está consumido en gran parte. (Se necesitan alrededor de 25 partes de fosgeno y 11 a 12 partes de LiOH en un período de unas 2 horas para obtener unas 360 partes
20. de líquido).

- La suspensión fina se diluye con 180 partes de agua caliente y se clarifica a 70° C en presencia de 3 partes de Dicalite para eliminar una pequeña cantidad de material fino insoluble. Se obtienen alrededor de 540 partes de una solución que
25. es estable en el almacenamiento normal y que resiste a la precipitación inducida por el enfriamiento. Con-

tiene 27 % de materia sólida, con inclusión de un 22 % de sal alcanolamínica de colorante.

En agua fría y agua caliente tiñe las fibras de papel en matices amarillorrojizos.

5. Cuando la dilución de la suspensión fina se hace con 54 partes de cellosolve (o una mezcla de cellosolve y carbitol que totalice 54 partes) en vez de las 180 partes de agua y el resto del proceso se realiza tal como se ha expuesto antes, se obtienen
10. 414 partes de solución (que contiene alrededor de 35 % de materia sólida, con inclusión de 29 % de sal alcanolamínica de colorante).
15. Cuando las 36 partes de trietanolamina indicadas antes se reemplazan por 27 partes de N-metil-dietanolamina-2 o por 20 partes de 2-N,N-dimetil-aminoetanol, respectivamente, después de dilución final con agua para completar hasta 540 partes se obtienen soluciones estables, como antes. Si se añaden al principio alrededor de 100 partes de agua, se mantiene una solución durante toda la reacción.
20. Cuando a las soluciones acuosas anteriores se añade urea en cantidad de 4 a 12 % en peso, la estabilidad de ellas se prolonga. Las adiciones de 6 a 12 % de trietilenglicol o de 4 a 8 % de "Ethomeen C/25" (de Armour) tienen efecto semejante.
- 25.

Ejemplo 2

5. Se disuelven a pH 7 - 8 en 79 partes de trietanolamina 61,4 partes de ácido 4-amino-3-metoxi-azobencen-3'-sulfónico y 51,4 partes de ácido 4-hidroxi-4'-aminoazobencen-3-carboxílico en forma de torta de filtro que contiene de 60 a 70 % de agua, se añaden 75 partes de carbitol y se introduce con agitación, a temperatura de 35° a 45° C y mientras se mantiene una escala de pH de 6,8 a 7,8 por adición
10. simultánea de solución acuosa 4,6 N de hidróxido de litio (que contiene en total unas 40 partes de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), un total de unas 45 partes de fosgeno hasta que los compuestos aminoazoicos están en gran parte consumidos. Durante la fosgenación se agregan
15. 75 partes de carbitol y la suspensión final se disuelve por completo con 140 partes de cellosolve. Se obtienen 960 partes de solución estable (contiene alrededor de 25 % de materia sólida e incluye 18 % de sal alcanolamínica de colorante), la cual tiñe el
20. papel, el algodón y el nilón en matices amarilloverdosos sólidos.

25. Los compuestos aminoazoicos que se usaron se obtuvieron por tratamiento de las tortas de filtro débilmente alcalinas que se producen de ordinario, por ejemplo después de combinar ácido metanílico, diazoado, y o-anisidín-N-metansulfonato sódico en condiciones acuosas conocidas, seguido por saponificación alcalina en caliente, salificación y filtración en

frío, de una parte; y de otra parte, combinando p-nitroanilina diazoada y ácido salicílico en condiciones acuosas conocidas, seguido por reducción del grupo nitro con sulfuro sódico, salificación, filtración y lavado con salmuera. El tratamiento se realiza así:

5. Se disuelve el 4-amino-3-metoxi-azobencen-3'-sulfonato sódico en agua (1:10 aproximadamente) a temperatura de 25 a 30° C, se acidifica hasta pH 1 aproximadamente con ácido clorhídrico concentrado, se filtra la forma de ácido libre precipitada y se lava con ácido clorhídrico 10N para reemplazar la mayor parte de las aguas madres cargadas de sal que proceden de la torta de filtro. Se disuelve el 4-hidroxi-4'-aminobencen-3-carboxilato sódico en agua (1:20 aproximadamente) a 60° C, se acidifica con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 1 aproximadamente, se filtra a 40° C la forma de ácido libre precipitada y se lava abundantemente con ácido clorhídrico 10 N.

Ejemplo 3

61,4 partes de ácido 4-amino-3-metoxi-azobencen-3'-sulfónico, obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, y 84,2 partes de ácido 2-(4'-amino-2'-tolilazo)-naftalen-4,8-disulfónico, obtenido de manera semejante a la descrita para el material de

- partida del Ejemplo 1, se disuelven como tortas de filtro en 76 partes de trietanolamina, a pH 7 - 8. Con agitación, a temperatura de 35 a 60° C y manteniendo un intervalo de pH de 6,8 a 7,8 por adición simultánea de solución acuosa 4,6 N de hidróxido de litio (que contiene en total unas 40 partes de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), se introduce fosgeno hasta que los compuestos amínicos están consumidos en gran parte. Se obtienen alrededor de 690 partes de solución.
- 5.
10. Cuando se disuelven 11,1 partes de urea en cada 100 partes de la solución, ésta permanece estable a temperatura de 0° a 50° C en el almacenamiento usual y contiene un 28 % de sal alcanolamínica de colorante.
- Si la solución fosgenada se seca por aspersion, antes de la dilución con urea, se obtiene un polvo muy soluble en agua.
- 15.
20. Si las 84,2 partes de ácido 2-(4'-amino-2'-tolilazo)-naftalen-4,8-disulfónico se doblan, en este ejemplo, y en cambio no se usa ácido 4-amino-3-metoxi-azobencen-3'-sulfónico como material de partida, mientras que la dilución final se efectúa tal como antes o bien proporcionalmente como se ha expuesto en el Ejemplo 1, se obtienen las soluciones de colorante correspondientes.
25. Las soluciones descritas en este ejemplo tiñen el papel, por los métodos ordinarios con baños tintóreos calientes o fríos, en matices amarillos intensos y sólidos.

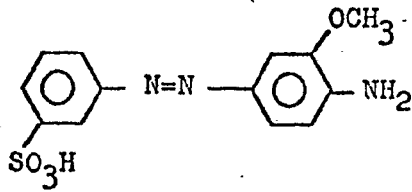
Ejemplo 4

5. 21 partes de ácido 2-(4'-amino-2'-tolilazo)-naftalen-6,8-disulfónico (obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1), 20,4 partes de ácido 2-(4'-aminofenilazo)-naftalen-6,8-disulfónico y 30,7 partes de ácido 4-amino-3-metoxi-azobencen-3'-sulfónico (ambos obtenidos tal como se ha descrito para el último en el Ejemplo 2) se disuelven como tortas de filtro en 36 partes de trietanolamina, a pH de 7 a 8 y a 35° C.

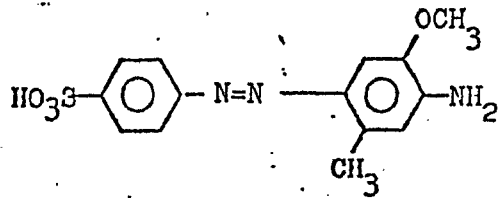
10. Se introducen fosgeno e hidróxido de litio de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 y se añaden gradualmente o en una o varias porciones para impedir espesamiento serio o mantener una solución hasta que los compuestos amínicos estén ampliamente consumidos. cellosolve y carbitol (en cantidad total de 25 a 35 partes respecto al peso final de la solución de colorante) y a lo menos 5 partes de cellosolve y 10 partes de carbitol. (Esto requiere a lo sumo 30 partes de fosgeno y 13 partes de LiOH y ocupa 20. 2 a 2 1/2 horas).

Se obtienen 450 a 500 partes de una solución estable que contiene alrededor de 21 a 23 % de sal alcanolamínica de colorante y que tiñe el papel y el algodón en matices amarillos intensos.

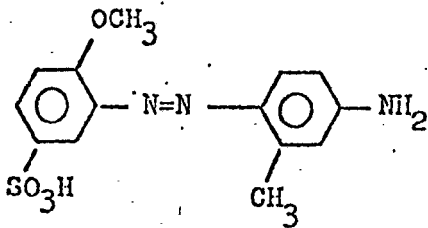
25. Siguiendo los procedimientos expuestos en los ejemplos anteriores pueden hacerse reaccionar, para obtener soluciones concentradas y estables de colorantes substantivos para la celulosa, los compuestos siguientes:



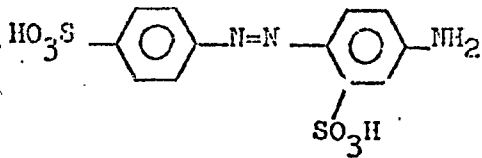
5.



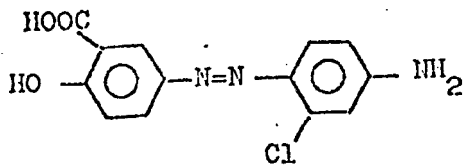
10.



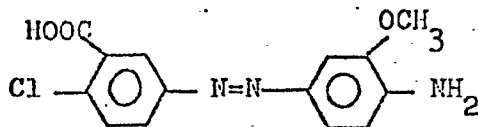
15.

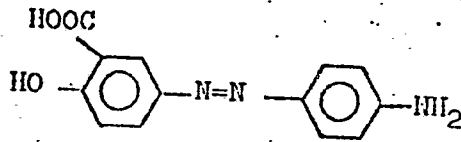


20.

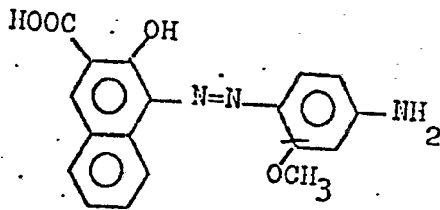


25.

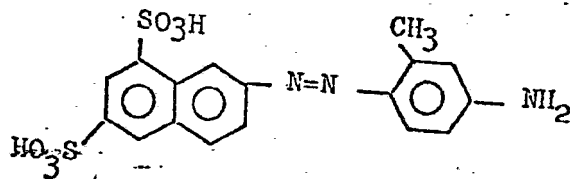




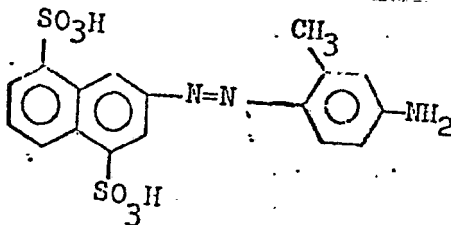
5.



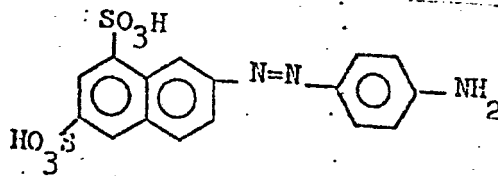
10.



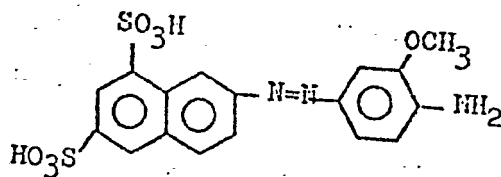
15.



20.

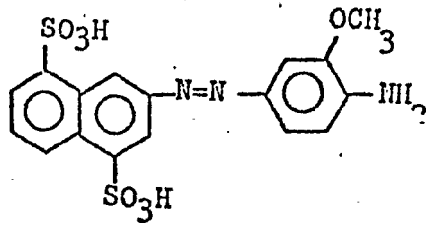


25.

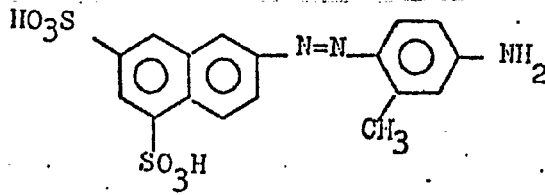


**POOR
QUALITY**

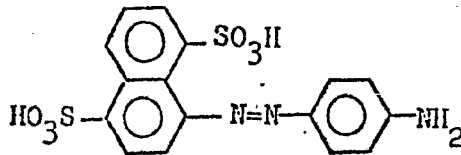
5.



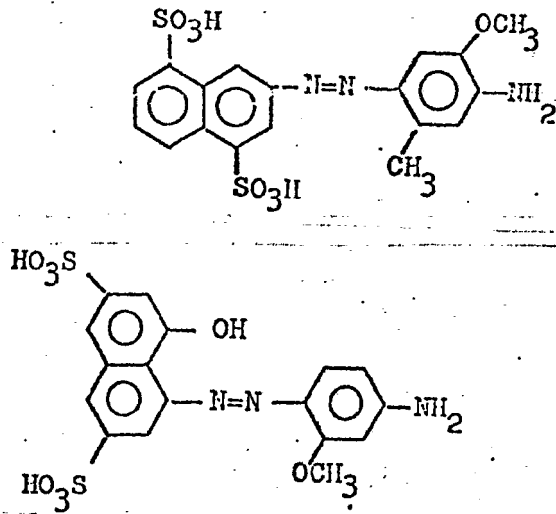
10.



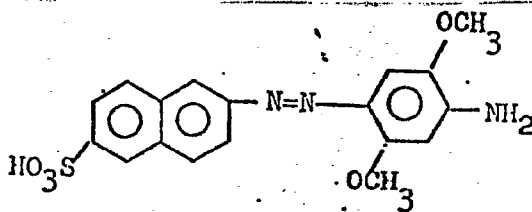
15.



20.

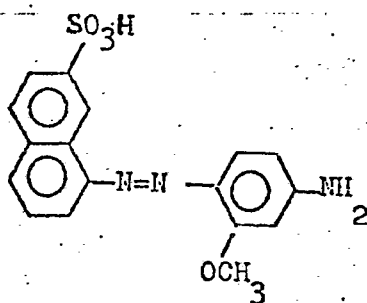


25.

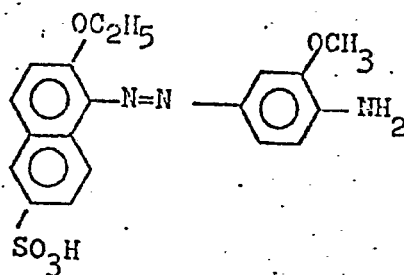


**POOR
QUALITY**

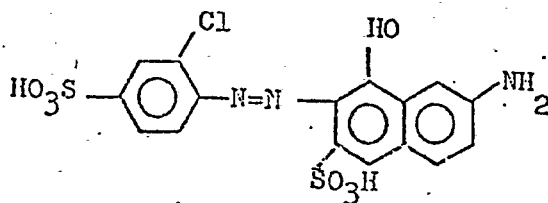
5.



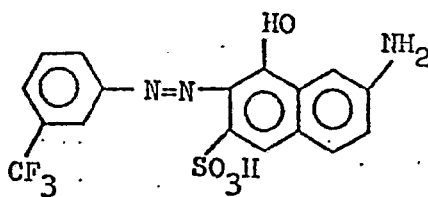
10.



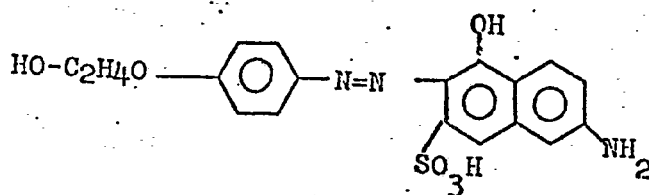
15.



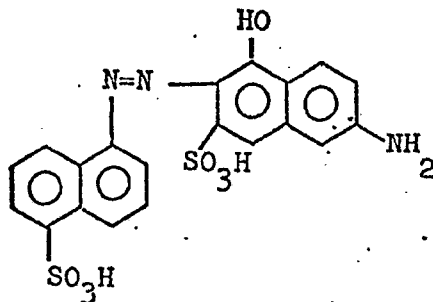
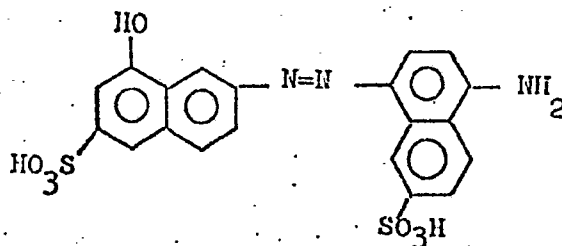
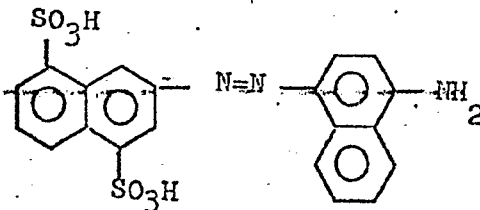
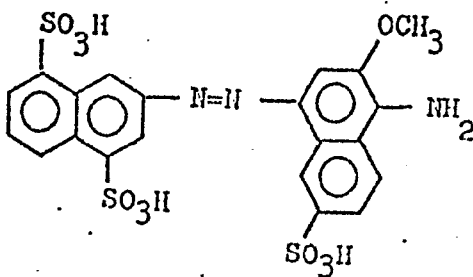
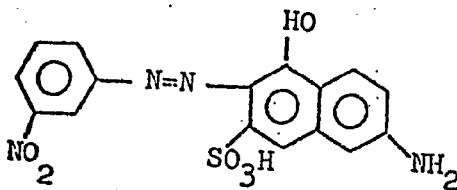
20.



25.



**POOR
QUALITY**



**POOR
QUALITY**

mientras que la alcanolamina formadora de la sal con el compuesto aminoazoico presenta la fórmula general



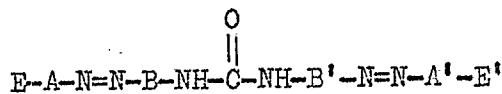
5. donde

X, Y y Z son cada uno, independientemente, alquilo inferior substituído con un grupo hidroxílico a lo menos, alcoxilo inferior-alquilo inferior substituído con un grupo hidroxílico a lo menos o alquilo de C₁-C₄, con tal de que no más de dos de los símbolos X, Y y Z sean alquilo de C₁-C₄,

10.

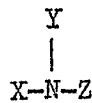
resultando de la reacción una composición colorante formada por de un 10 a un 50% de un colorante de di-sazo-urea de la fórmula.

15.



en un 20 a un 90% de agua, en presencia de un 0,1 a un 1,0% de Li⁺, y menos de un 1,5% de Na⁺ o K⁺; y de un 3 a un 15% de una alcanolamina de la fórmula

20.



en la que

25.

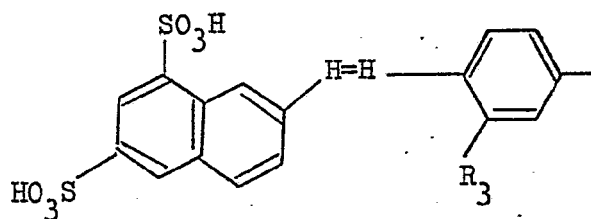
X, Y y Z son cada uno, independientemente, alquilo inferior substituído con un grupo hidroxílico a lo menos, alcoxilo inferior-alquilo inferior substituído con un grupo hidroxílico

lico a lo menos o alquilo de C_1-C_4 , con tal de que no más de dos de los símbolos X, Y y Z sean alquilo de C_1-C_4 .

5. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado en que durante la reacción el pH se mantiene preferentemente con la base de litio sola, especialmente constituida por hidróxido de litio.

10. 3. Un procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado en que la alcanolamina formadora de la sal con el compuesto aminoazoico es trietanolamina, N-metildietanolamina o N,N-dimetiletanolamina.

15. 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en una realización preferente porque los grupos E-A-N=N-B- y -B'-N=N-A'-E' del compuesto aminoazoico se selecciona del grupo constituido por



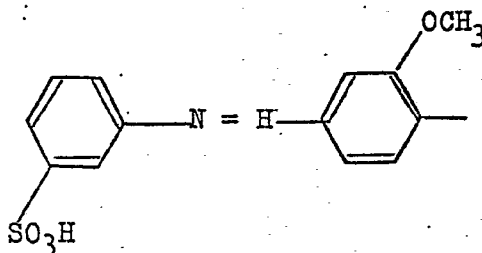
20.

donde

R^3 es H o metilo,

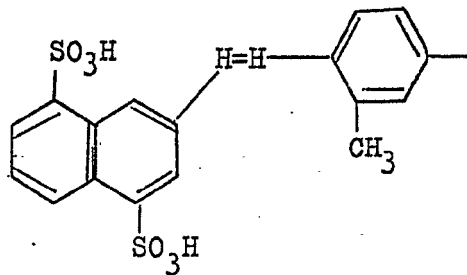
y

25.



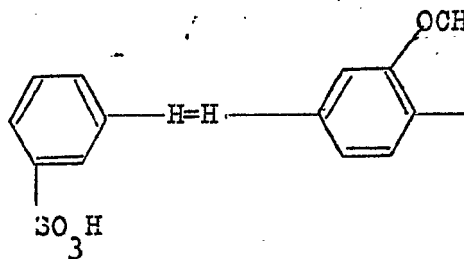
5. Un procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado en que, también preferentemente los grupos E-A-N=N-B- y -B'-N=N-A'-E' del compuesto aminoazoico reactivo se eligen del grupo constituido por

5.



10.

y

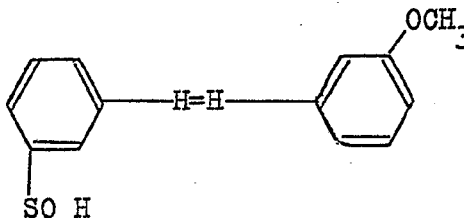


15.

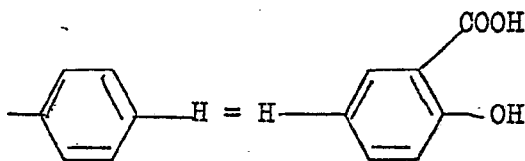
20.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque, en una realización particular, en el compuesto monoazoico reactivo E-A-N=N-B- es

25.



y -B'-N=N-A'-E' es



5. 7. Un procedimiento para preparar una solución colorante de diazo-urea concentrada y estable.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Mayo de 1978

p.a.