

172563

14F



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

172563

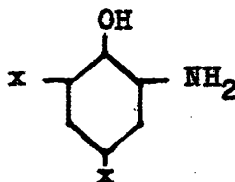
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS SUBSTANTIVOS", a favor de la razón social suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

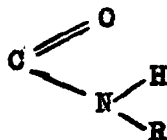
Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos y valiosos colorantes propios para teñir celulosa, si se copula o-aminofenoles diazotados de la fórmula general

5.



en la cual una x simboliza hidrógeno, y la otra x el grupo

10.



15. pudiendo estar substituidos los átomos de hidrógeno engarzados con el núcleo por substituyentes, como, vg., halógeno o grupos nitro, y en la cual, además, R significa alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo o radicales heterocíclicos, con ácido

172563



5. 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, o respectivamente sus productos de N-sustitución. Los colorantes así obtenidos, pueden ser transformados en substancia o sobre la fibra en complejos metálicos, particularmente complejos cúpricos, por lo cual son mejoradas esencialmente las propiedades de solidez de los colorantes.

10. En comparación con los colorantes del Certificado de Adición francés N° 22.841 (Adición a la patente francesa N° 481.190), pueden acusar los nuevos colorantes una afinidad notablemente mejor para la fibra celulósica.

15. Las amidas de ácido carboxílico de o-aminofenoles que sirven para la preparación de los nuevos colorantes, se pueden obtener de modo conocido, a partir de ácidos 1-oxi-2-nitrobenzol-4-, o respectivamente, -6-carboxílicos por transformación con aminas en presencia de medios de deshidratación y subsiguiente reducción de las amidas que se han originado.

20. Como ácidos 1-oxi-2-nitrobenzol-carboxílicos entran en consideración, vg.: ácido 1-oxi-2-nitrobenzol-4-carboxílico, ácido 1-oxi-2-nitrobenzol-6-carboxílico, ácido 1-oxi-2-nitro-6-clorobenzol-4-carboxílico, ácido 1-oxi-2,4-dinitrobenzol-6-carboxílico, ácido 1-oxi-2-nitro-6-bromobenzol-4-carboxílico, etc.

25. Para la transformación con estos ácidos, o respectivamente, los cloruros de los mismos, se prestan, entre otras, las aminas siguientes:

30. 1-aminobenzol, 2-cloro-1-aminobenzol, 2-metoxi-1-aminobenzol, 4-etoxi-1-aminobenzol, 4-metil-1-aminobenzol, 1-aminonaftalina, 2-aminonaftalina, benzilamina, mono-etilamina, mono-etanolamina, butilamina, ciclohexilamina, 2-aminotiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-(4'-aminofenil)-6-metil-benzotiazol, etc.



1 2563

Como componentes de copulación entran en cuenta, principalmente:

- El propio ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, sus derivados N-acílicos, como los ácidos 2-acetilamino-,
5. 2-carboxietilamino-, 2-benzoilamino-, 2-(2,4'-dicloro)-benzoilamino-, 2-(4'-metoxi)-benzoilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y la urea simétrica del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico; además, derivados N-alquílicos o N-arílicos como el ácido
10. 2-etilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2- β -oxietilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, el ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y sus derivados substituídos en el núcleo fenílico, como los ácidos 2-(4'-metoxi)-, 2-(4'-cloro)-, 2-(4'-carboxi)-, 2-(3'-carboxi)-, 2-(4'-oxi-3'-carboxi)-, 2-(4'-sulfo)-, 2-(4'-metoxi)-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, el ácido
15. 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilamina-7,7'-disulfónico, el ácido N,N'-etileno-bis-(2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico), así como productos de transformación de compuestos heterocíclicos que contienen átomos de halógeno móviles con el ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, como, vg., el producto de condensación
20. secundario de 1 mol de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, 1 mol de cloruro cianúrico y 1 mol de 1-aminobenzol, el producto de condensación secundario de 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 1 mol de cloruro cianúrico, el producto de condensación secundario de 1 mol de ácido 2-amino-
25. 5-oxinaftalina-7-sulfónico, 1 mol de ácido 2-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico y 1 mol de cloruro cianúrico, el producto de condensación ternario de 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, 1 mol de 1-aminobenzol y 1 mol de cloruro cianúrico, el producto de condensación ternario de 1 mol de ácido
30. 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, 1 mol de ácido 1-amino-4-

1.2563



-oxibenzol-3-carboxílico ó 1 mol de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico, 1 mol de 1-aminobenzol y 1 mol de cloruro cianúrico, etc.

- Los colorantes preparados con ayuda de estos componentes, pueden ser luego transformados según procedimiento conocidos, en complejos-Cu. Estos complejos-Cu sirven para teñir las fibras celulósicas, según métodos usuales para colorantes directos. Asimismo, los colorantes pueden ser transformados en complejos-Cu, según métodos conocidos, sobre la fibra hasta después del teñido; pudiendo tener lugar, al efecto, el tratamiento con medios que ceden cobre en el baño tintóreo o en un nuevo baño. Por lo tanto, entran en consideración, por ejemplo, el tratamiento cúprico posterior con sulfato de cobre en el calor, el tratamiento cúprico posterior con sales de cobre en presencia de productos de previa condensación hidrosolubles de formaldehído y compuestos como melamina o diciandiamidina, o bien el tratamiento cúprico en baño tintóreo extraído con compuestos complejos de sales de cobre y ácidos oxicarboxílicos alifáticos, como el ácido tártrico.
- Los nuevos colorantes, o respectivamente, sus complejos-Cu, poseen buena afinidad para la fibra celulósica, y dan coloraciones que pueden distinguirse por buenas solídecas a la humedad y buena solidez a la acción de la luz.
- Los siguientes Ejemplos, que se podrían completar por inclusión de todos los demás componentes mencionados en la introducción, ilustran detalladamente la preparación, las cualidades y el empleo de los nuevos colorantes, si bien sin limitar la invención a este detalle.
- EJEMPLO 1.
- 22,8 partes en peso de fenilamina de ácido 1-oxi-2-amino-

1 2563 14 FFR



5. benzol-4-carboxílico son diazotadas a 0°, con adición de 6,9 partes en peso de nitrito sódico y 27 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado, copulándose el compuesto diazoico con 36,8 partes en peso de producto de condensación ternario de 1 mol de cloruro cianúrico, 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 1 mol de 1-aminobenzol que se había diluido como sal sódica con adición de 100 partes en peso de hidróxido de calcio al 20 %, en 1000 partes en peso de agua. El colorante formado, es separado después de 4 horas mediante ácido clorhídrico, y filtrado. El residuo de filtración es diluido como sal sódica. De la solución se separa el colorante mediante sal común, filtrando y secándolo. Representa un polvo negro, que tiñe algodón en baño ligeramente alcalino, en matices rojos. Por mezcla del baño tintóreo, con disolución de sal cúprica a base de sulfato de cobre y tartrato sódico, el tinte va convirtiéndose en un matiz rojo-rubí. La coloración es sólida al lavado y a la luz,
- 10.
- 15.

20. Se obtienen colorantes similares, si se substituye en el presente Ejemplo, los 2 moles de fenilamida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico empleados sobre 1 mol de componente de copulación, por 2 moles de (1'-naftil)-amida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico, o por 1 mol de (4'-tolil)-amida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico y 1 mol de (2'-clorofenil)-amida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico.
- 25.

También la substitución del derivado de triazina empleado como componente de copulación, por el derivado de urea simétrico del ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, conduce a colorantes similares.

30. Si se substituye, finalmente, en el presente Ejemplo,



1.2503

el producto de condensación de triazina ternario empleado como componente de copulación, por el producto de condensación secundario de 1 mol de cloruro cianúrico y 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, procediendo por lo demás de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo, se obtiene un colorante, cuyas coloraciones tratadas con cobre sobre la fibra son igualmente de color rojo-rubí.

5.

Cuando se emplea en este caso, en modificación de las indicaciones del Ejemplo, en lugar de 22,8 partes en peso de fenilamida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico, una mezcla de 11,4 partes en peso de fenilamida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico y 13,1 partes en peso de (2'-clorofenil)-amida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico, se obtiene un colorante con propiedades muy semejantes.

10.

15.

EJEMPLO 2.

22,8 partes en peso de fenilamida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico son diazotadas a 0°, con adición de 6,9 partes en peso de nitrito sódico y 27 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado y se copula el compuesto diazoico con 23 partes en peso de ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilamina-7,7'-disulfónico que se habían diluido como sal sódica con 100 partes en peso de hidróxido de calcio al 20 %, en 1000 partes en peso de agua. Después de 4 horas, se separa el colorante formado por adición de ácido clorhídrico, y se filtra. El residuo de filtración es convertido, de modo conocido, en su compuesto cúprico por tratamiento con una solución de 25 partes en peso de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes en peso de amoníaco al 25 %, en 1000 partes en peso de agua a 35-40°. El compuesto cúprico formado se precipita por completo, es filtrado y secado.

20.

25.

30.



2563

El nuevo colorante representa un polvo marrón negrusco, que tiñe algodón en tintes violeta que tiran al azul. La coloración es sólida a la acción del agua y de la luz.

Si se substituyen en este Ejemplo, las 23 partes en peso del ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftilamina-7,7'-disulfónico por 31,5 partes en peso de ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, procediendo por lo demás según las indicaciones del Ejemplo, entonces se obtiene una combinación cúprica que tiñe el algodón en matices violeta rojizos.

5.

10.

EJEMPLO 3.

22,8 partes en peso de fenilamida de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-carboxílico son diazotadas a 0°, con adición de 6,9 partes en peso de nitrito sódico y 24 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado, copulándose el compuesto diazoico con 36,8 partes en peso del producto de condensación de triazina ternario de 1 mol de cloruro cianúrico, 1 mol de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, 1 mol de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico y 1 mol de 1-aminobenzol que se había diluido como sal sódica con adición de 100 partes en peso de hidróxido de calcio al 20 %, en 1000 partes en peso de agua. El colorante formado es separado, después de 4 horas, mediante ácido clorhídrico, y filtrado. El residuo de filtración es diluido como sal sódica. De la solución se separa el colorante por medio de sal común, filtrando y secándolo.

15.

20.

25.

Constituye un polvo negro, que tiñe algodón en baño ligeramente alcalino, en tintes pardos. Por tratamiento posterior de la coloración con soluciones que contienen sales cúpricas y productos de condensación básicos, solubles en el agua, de formaldehído y melamina, o productos similares, se obtienen

30.



172583

matices rojo-parduzcos, sólidos al lavado y a la luz.

Si se substituye en este Ejemplo, el producto de condensación de triazina ternario empleado como componente de copulación, por el producto de condensación de triazina secundario

5. de 1 mol de cloruro cianúrico, 1 mol de ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y 1 mol de ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico, entonces se obtiene un colorante con propiedades similares.

Se obtiene un colorante que al teñir, de acuerdo con las

10. indicaciones del presente Ejemplo, da matices rojo-parduzcos algo más rojizos, si se emplea en vez del producto de condensación de triazina ternario, un componente de copulación que es conseguido por reacción de fosgeno con soluciones ligeramente alcalinas, las cuales contienen cantidades en peso equivalentes del ácido

15. 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico y del colorante monoazoico ácido 4-amino-4'-oxi-1,1'-azobenzol-3'-carboxílico en forma diluída.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo que contiene 3000 partes de agua,

20. 1,5 partes del colorante preparado según el primer párrafo del Ejemplo 1, así como 2 partes de carbonato sódico anhidro, se introducen a 40-50°, 100 partes de algodón, calentando el baño dentro de media hora a 90-95°, adicionando 30 partes de sulfato sódico cristalizado y tiñendo a esta temperatura tres cuartos

25. de hora. Seguidamente se adiciona al baño tintóreo una solución neutralizada con lejía de sosa de 2 partes de sulfato de cobre cristalizado y 2,5 partes de ácido tartrico en 100 partes de agua, y se trata el algodón durante media hora a aproximadamente 95°. Acto seguido se lava como de costumbre y se seca. El

30. algodón queda teñido en matices de un rojo-rubí sólidos.

172563

14 FEB



Se obtienen matices similares, si se tinte el colorante azoico en la forma usual para los colorantes directos, sometién- dose seguidamente la coloración formada a un tratamiento poste- rior con una disolución de sulfato de cobre.

5. EJEMPLO 5.

Se prepara un baño tintóreo con 1 % (calculado sobre el peso del algodón) del colorante del párrafo primero del Ejemplo 2, y un 2 % de carbonato sódico. A 60° se introduce el algodón, haciendo subir la temperatura a 90°, añadiendo después de un cuarto de hora un 30% de sulfato sódico, y se continúa 10. tiñendo a esta temperatura durante media hora. El algodón queda teñido de violeta azulado, sólido a la acción de la luz.

Como es natural, queda sobreentendido que la protec- ción que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, 15. pues la protección se extiende a todas aquellas formas equiva- lentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace 20. constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la paten- te N° 450, depositada en Suiza el 20 de Febrero de 1945, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

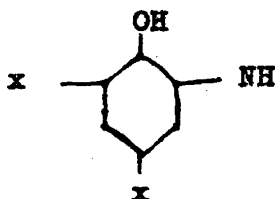
1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colo- 25. rantes azoicos substantivos, caracterizado esencialmente porque



172563

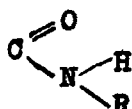
14 FEB 1946

se copula 2-aminofenoles diazotados de la fórmula general



5.

en la cual una x simboliza hidrógeno, y la otra x el grupo



10.

pudiendo estar substituídos los átomos de hidrógeno engarzados con el núcleo por substituyentes, en la cual, además, R significa alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo, o radicales heterocíclicos, con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico o los productos de N-substitución del mismo, y, dado el caso, los

15.

colorantes azoicos obtenidos de este modo, son transformados por tratamiento con medios que ceden metal en complejos metálicos.

20.

2º.- Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que los nuevos colorantes obtenidos se aplican al tejido de materiales.

3º.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos substantivos.

25.

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

Madrid, a 14 de Febrero de 1946.-

CIBA Societé Anonyme.

p.a.
