

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

185744



por "PROCEDIMIENTO TINTOREO Y CORRESPONDIENTE OBTENCION DE LAS PREPARACIONES PARA SU REALIZACION", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

185744

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es ya conocido el teñir con monoazocolorantes ácidos, que contienen metales que presentan, en posición-orto con respecto al grupo azo, un grupo amino y un grupo hidroxilo ventajosamente con adición de aldehidos alifáticos inferiores, en especial formaldehido o medios que ceden formaldehido. Muchos colorantes de esta indole tienen la desagradable propiedad de suministrar, en la tintura ordinaria procedente de baño sulfácido, ya con más corta pero particularmente con duración más prolongada de tintura, unas coloraciones turbias y poco vistosas, lo cual tiene que atribuirse a una descomposición, problemente a un desmetalizado parcial, del colorante. Una adición de aldehidos alifáticos inferiores, particularmente una adición de formaldehido o de sus productos de polimerización y condensación que disocian formaldehido, por una parte, impide ampliamente el enturbiamiento de las coloraciones. Este método, conocido por la patente norteamericana N  2.422.586,

185744 28



5. por otra parte, tiene la desventaja que el continuo desprendimiento de aldehído, particularmente formaldehído, del baño tintóreo, hace necesarias ulteriores adiciones de aldehído. Pueden manifestarse, además, por formaldehído ante todo, molestias desagradables al olfato.

10. Ahora bien, se ha encontrado que se puede teñir con azocolorantes que contienen cromo, aptos para teñir en baño ácido, que contienen una agrupación o-amino-o'-oxi-azo en estado metalizado, ventajosamente bajo adición de tales aldehídos que, al lado del grupo aldehído, un grupo ácido ionizable.

15. Los azocolorantes, particularmente monoazocolorantes, o respectivamente los cromo compuestos complejos de los mismos, que en el presente procedimiento pueden servir como materias de partida, son conocidos en gran número. Se pueden derivar, por ejemplo, de azocomponentes que copulan en posición-orto con respecto a un grupo amino, especialmente, 2-aminonaftalina y sus ácidos sulfónicos, por un lado, y por el otro de o-oxi-diazocompuestos, teniéndose cuidado por presencia de por lo menos un grupo sulfácido en, a lo menos, uno de ambos componentes, que los colorantes obtenidos sean aptos para teñir en baño ácido. Por lo tanto, entran en consideración como componentes de copulación, por ejemplo, 2-aminonaftalina, ácidos 2-aminonaftalin-5-, -6-, y -7-sulfónico, así como ácidos 2-aminonaftalin-3,6-, -4,7-, ó -5,7-disulfónico. Como diazocomponentes se citan: ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ácido 2-amino-4-cloro-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácidos 2-amino-4-metil-1-oxibenzol-5-, o respectivamente, -6-sulfónico, 2-amino-4-, ó respectivamente, -5-nitro-1-oxibenzol, 2-amino-4-cloro-5-nitro-, o respectivamente, -6-nitro-1-oxibenzol, 2-amino-4,6-dinitro-1-oxibenzol.

30. Los colorantes obtenibles a base de estos componentes, presentan propiedades de resistencia distintas contra la descomposición, o



185744

respectivamente, desmetalizado, de modo que pueden teñirse por una pequeña parte, asimismo, sin adición de aldehidos; parece que aquellos colorantes que se derivan de o-aminofenoles con un grupo sulfácido y un grupo nitro, resultan particularmente resistentes.

5. El presente procedimiento ofrece especial ventaja con empleo de colorantes que se derivan de nitroaminofenoles, sin más substituyentes, y de ácidos 2-aminonaftalin-sulfónicos; así, vg., al emplearse colorantes a base de 2-amino-5-nitro-1-oxibenzol y ácidos 2-aminonaftalin-5-, -6-, o respectivamente, -7-sulfónico, ó ácidos
10. 2-aminonaftalin-5,7- ó -3,6-disulfónico, así como con los colorantes que se derivan del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, ó ácido 2-amino-4-cloro-1-oxibenzol-6-sulfónico, ó ácidos 2-amino-4-metil-1-oxibenzol-5-, o respectivamente, -6-sulfónico y 2-aminonaftalina.
15. Según el presente procedimiento son empleados tales o-amino-o'-oxiazocolorantes en forma de sus cromocompuestos complejos preparados en substancia, y particularmente aquéllos que contienen sobre una molécula de colorante un átomo de cromo en engarce complejo.
20. Como aldehidos que al lado del grupo aldehido presentan un grupo ácido, ionizable, pueden emplearse según el presente procedimiento, por ejemplo, tales que como grupo ácido poseen un grupo carboxilo, -ácido fosfórico, o convenientemente, un grupo sulfácido. El grupo aldehido puede estar engarzado, vg. a un radical alifático, heterocíclico y, particularmente, carbocíclico, por ejemplo aromático, de preferencia a uno de la serie de los benzoles, mientras que el grupo ácido, ionizable, asimismo puede estar engarzado al mismo radical. Como ejemplos para tales aldehidos, entre los cuales han de contarse también los que contienen el grupo aldehido en forma tautómera, se indican, a título de ejemplos, los ácidos
30. formaldehido- y -acetaldehido-sulfónico, ácidos sulfónicos de

1 85744

28



5. un furanaldehído, como furfuroles sulfonados y, especialmente, ácidos sulfónicos del benzaldehído, así por ejemplo, los ácidos benzaldehído-2-, -3-, ó -4-sulfónico, ácido 4-nitrobenzaldehído-2--sulfónico, y ácidos benzaldehído-2,4- ó respectivamente, -2,5-disulfónico, así como ácidos benzaldehído-2-, -3-, ó -4-carboxílico.

10. Como fibras a teñir, entran en consideración las que son usualmente teñidas con colorantes ácidos que contienen metales, particularmente las fibras animales, como la seda y lana; eventualmente también las fibras a base de caseína, y otras fibras que se comporten de una manera semejante.

15. La cantidad del aldehído a emplear según el presente procedimiento, puede variar dentro de amplios límites, ya que por regla general una reducida cantidad de aproximadamente 0.5 % (calculada sobre la fibra a teñir) da un cierto efecto, mientras que incluso cantidades grandes, de un 10 % y más, por regla general no manifiestan ningún efecto desventajoso. En muchos casos resulta conveniente una cantidad de un aproximadamente 2 a 3 % de un ácido benzaldehído-disulfónico, o de un ácido nitrobenzaldehído-sulfónico, a cuyo efecto, en muchos casos, da un buen resultado una proporción de 1 parte de cromocompuesto complejo del colorante, sobre 2 a 4 partes de un ácido benzaldehído-mono-, ó -disulfónico.

20. La coloración, bajo adición de los aldehídos mencionados, por lo demás, puede llevarse a cabo con arreglo a los métodos usuales para teñir compuestos metálicos complejos de azocolorantes ácidos, es decir, convenientemente en presencia de un 4 a 8 % de ácido sulfúrico (calculado sobre la fibra a teñir) y a temperatura de ebullición, en caso deseado, con adición de sales, como sulfato sódico.

25. En vez de los aldehídos mismos, pueden emplearse en el presente procedimiento, asimismo, tales medios de los cuales pueden ponerse

30.

185744



- en libertad, en el baño tintóreo, aldehidos. Como medio de esta indole que cede aldehido ha de mencionarse, por ejemplo, la lana a teñir que antes de la tintura ha sido previamente tratada con un aldehido que presenta, aparte del grupo aldehido, un grupo
5. ácido ionizable. El previo tratamiento de la lana con el aldehido se efectúa convenientemente en medio ácido, de preferencia sulfácido, a temperatura aumentada. Puede tener lugar conforme a métodos usuales, de suyo conocidos, para colorantes que se prestan para el tinte procedentes de baño sulfácido, empleándose a este
10. efecto, en lugar del colorante, un aldehido que al lado del grupo aldehido presenta un grupo ácido ionizable. La lana, previamente tratada de este modo, puede ser teñida seguidamente en el mismo, o en un baño fresco, con el colorante que contiene cromo, del modo usual.
15. Además, forman parte del objeto de la presente patente, las preparaciones de colorantes para llevar a cabo el procedimiento antes expuesto, que contienen aparte de un azocolorante conteniendo cromo, apto para teñir en baño ácido, una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, por lo menos aún un contenido en un
20. aldehido tal que contiene, además del grupo aldehido, un grupo ácido ionizable.
- En preparaciones de esta indole, según el presente invento, conviene que estén presentes tanto colorantes como aldehidos en forma de sales metálicas hidrosolubles, especialmente sales metá-
25. licas alcalinas, como sales sódicas. Pueden ser obtenidos, por ejemplo, por mezcla de las sales, preparadas por separado, del colorante, y de los ácidos aldehidosulfónicos, o bien por común neutralización de una mezcla del colorante y aldehido respectivos, y evaporación posterior de la solución, o de otra manera convenient-
30. te. Estas preparaciones pueden contener, en caso deseado, otras

185744

28



adiciones más, como sales vg. cloruro sódico, o sulfato sódico, y/o dispersantes.

Según una variante del presente procedimiento, o respectivamente de las preparaciones presentes, pueden emplearse como aldehidos generalmente los aldehidos aromáticos, particularmente tales que en baños tintóreos ácidos posean una solubilidad suficiente (por lo menos en la proporción 1:3000). Esto es válido sin más para los ácidos aldehido-sulfónicos aromáticos, si bien igualmente ciertos aldehidos aromáticos sin grupos ionizables, como el ftalaldehido (benzol-1,2-dialdehido) resultan bastante solubles.

Los siguientes Ejemplos dilucidan el presente invento, sin limitar su alcance de manera alguna. Al efecto, partes significan, donde no se indica lo contrario, partes en peso; los por cientos significan por cientos en peso; estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua, 1,5 partes del cromo-compuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y 3 partes de la sal monosódica del ácido benzaldehido-2,5-disulfónico, se introducen a 60-70°, 100 partes de lana bien humectada, calentando el baño paulatinamente a ebullición. Después de una cocción de $\frac{1}{2}$ hora, se adicionan otras 40 partes más de ácido sulfúrico al 10 %, y se tinte hirviendo durante 1 $\frac{1}{2}$ horas. Seguidamente se aclara la lana del modo usual y se termina la elaboración. Queda teñida en matices de un verde amarillento, puros y uniformes. Sin adición de la sal sódica del ácido benzaldehido-2,5-disulfónico, se obtiene una coloración más turbia y más azul.



185744

Si se adiciona al baño tintóreo, en vez de la sal monosódica del ácido benzaldehído-2,5-disulfónico, la sal monosódica del ácido benzaldehído-2,4-disulfónico isómero, procediendo por lo demás de la misma manera, se obtiene igualmente una coloración de lana verde amarillenta, pura.

5.

EJEMPLO 2.

En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua, 1,5 partes del cromo-compuesto complejo del colorante a base de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico diazotado y 2-aminonaftalina, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y 6 partes de la sal sódica del ácido benzaldehído-3-sulfónico, se introducen a 60-70°, 100 partes de lana bien humectada, procediendo por lo demás como en el Ejemplo 1. La lana queda teñida en puros matices de un verde azulado. Sin adición de ácido benzaldehído-3-sulfónico se obtiene una coloración más turbia, más azulada todavía.

10.

15.

EJEMPLO 3.-

4 partes del cromocompuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico, son mezcladas con 16 partes de benzaldehído-3-sulfonato sódico. En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 7,5 partes de la preparación tintórea así obtenida, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, y 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, se introducen a 60-70°, 100 partes de lana, bien humectada, llevando a término el procedimiento tintóreo como en el Ejemplo 1. Se obtiene una lana que está teñida en matices, uniformemente puros, de un verde amarillento.

20.

25.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo que contiene, en 3000 partes de agua, 1,5 partes del cromo-compuesto complejo del colorante a base de

30.



185744²⁸⁰

4-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y 6 partes de ácido benzaldehído-2-carboxílico, se introduce a 60-70°, 100 partes de lana, bien humectada, procediendo por lo demás como en el Ejemplo 1. La lana queda teñida en matices de un verde azulado. Sin adición de ácido benzaldehído-2-carboxílico se obtiene una coloración turbia gris verdosa.

5.

EJEMPLO 5.

10.

A un baño tintóreo que, en 3000 partes de agua, contiene 1,5 partes del cromo-compuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se adicionan 108 partes de una solución sulfúrica de ácido benzaldehído-3-

15.

-sulfónico que es obtenible por dilución de la mezcla de sulfonación que resulta en la preparación de ácido benzaldehído-3-sulfónico a base de benzaldehído y ácido sulfúrico fumante y que contiene

20.

en 1000 partes en volumen 10 partes de ácido benzaldehído-3-sulfónico, y 80 partes de ácido sulfúrico. Seguidamente se introducen, a 60-70°, 100 partes de lana, bien humectada, y se tiñe hirviendo durante 1 $\frac{1}{2}$ horas. Se aclara después la lana y se acaba su elaboración del modo usual. Queda teñida en matices uniformes de un puro verde amarillento, correspondiente a la coloración obtenida según el Ejemplo 2.

25.

EJEMPLO 6.

30.

100 partes de lana son previamente hervidas, durante 60 minutos, en un baño que contiene, en 3000 partes de agua, 5 partes de benzaldehído-3-sulfonato sódico, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado. Seguidamente la lana es aclarada y llevada en un baño tintóreo de 60-70°, el cual

185744



5. contiene, en 3000 partes de agua, 1,5 partes del cromocompuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico, 40 partes de ácido sulfúrico al 10 %, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado. Se calienta paulatinamente a ebullición. Después de una ebullición de $\frac{1}{2}$ hora se adicionan otras 40 partes más de ácido sulfúrico al 10 %, y se tinte hirviendo durante 1 $\frac{1}{2}$ horas. Seguidamente la lana es aclarada y terminada del modo usual. Queda teñida en matices uniformes de un verde puro. Sin el previo tratamiento con benzaldehído-3-sulfonato sódico, se obtiene una coloración más turbia y más azulada.
- 10.

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

NOTA

- Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 28099, depositada en SUIZA en fecha 29 de Octubre de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
- 20.

- 1ª.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que para teñir con azocolorantes que contienen cromo, adecuados para la tintura en baño ácido, los cuales contienen una agrupación o-amino-o'-oxiaz
- 25.



185744

en estado cromado, se caracteriza el procedimiento por el hecho de que se tiñe con adición de tales aldehidos que aparte del grupo aldehido presentan un grupo ácido ionizable.

5. 2a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que para teñir con azocolorantes conteniendo cromo, aptos para teñir en baño ácido, los cuales contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, se caracteriza el procedimiento por el hecho de que se tiñe bajo adición de tales aldehidos que al lado del grupo aldehido presentan por lo menos un grupo ácido carboxílico o -sulfónico.

10. 3a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que para teñir con azocolorantes conteniendo cromo, propios para el tinte en baño ácido, los cuales contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, se caracteriza el procedimiento por el hecho de que se tiñe con adición de ácidos aldehidosulfónicos aromáticos.

15. 4a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que para teñir con azocolorantes que contienen cromo, apropiados para teñir en baño ácido, los cuales contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, se caracteriza el procedimiento por el hecho de que se tiñe con adición de ácidos aldehidosulfónicos aromáticos, de la serie de los benzoles.

20. 5a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que las preparaciones tintóreas se caracterizan por un contenido en azocolorantes conteniendo cromo, aptos para teñir en baño ácido que contiene una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, así como un contenido en tales aldehidos que aparte del grupo aldehido presentan un grupo ácido ionizable, convenientemente en forma de sus sales metálicas

25. 30.

28



solubles.

185744

5. 7^a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que las preparaciones tintóreas se caracterizan por un contenido en azocolorantes conteniendo cromo, adecuados para teñir en baño ácido que contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, así como un contenido en ácidos aldehidosulfónicos aromáticos.

10. 8^a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que las preparaciones tintóreas se caracterizan por un contenido en azocolorantes conteniendo cromo, adecuados para teñir en baño ácido, que contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, así como un contenido en ácidos aldehidosulfónicos aromáticos de la serie de los benzoles.

15. 9^a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que para teñir con azocolorantes conteniendo cromo que contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, se caracteriza el procedimiento por una adición de aldehidos aromáticos al baño tintóreo.

20. 10^a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de las preparaciones para su realización, en el que las preparaciones tintóreas para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 9^a, se caracterizan estas preparaciones por un contenido en azocolorantes conteniendo cromo, propios para teñir en baño ácido, que contienen una agrupación o-amino-o'-oxiazó en estado cromado, así como un contenido en aldehidos aromáticos, convenientemente en forma de sales metálicas solubles.

30. 11^a.- Procedimiento tintóreo y correspondiente obtención de



las preparaciones para su realización:

Según queda descrito yrd vindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5. Madrid, a 28 de Octubre de 1948.-

GIBA Sociéte Anonyme.

p.a.

JAIME ISERN

D. P.

185744