

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS AZOCOLORAN-  
TES INSOLUBLES EN AGUA", a favor de CIBA Société Anonyme, de  
nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente de invención se refiere a un  
procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes  
insolubles en agua.

- Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azo-  
colorantes insolubles en agua, si se copula un tetrazocompues-  
to de un 3,3'-dialcoxi-4,4'-diaminodifenilo, de preferencia  
del 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo, tanto con un acil-  
acetilaminocompuesto, como asimismo con una 2-oxinaftalin-3-  
-carboxilarilamida, utilizando al efecto materias de partida.
- 5.
10. exentas de grupos de poder hidrodisolvente.

223322 - 3



Además del 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado, ya mencionado, se puede utilizar también otros tetrazocompuestos de la naturaleza indicada, con grupos alcoxi de peso molecular inferior, así por ejemplo 3,3'-dietoxi-4,4'-diaminodifenilo.

5.

Los acilacetilaminoarilcompuestos indicados en primer lugar como azocomponentes, pueden ser por ejemplo benzoilacetilaminobencenos, o particularmente, acetoacetilaminobencenos. Los núcleos bencénicos de estos compuestos, enlazados con los grupos -NH- pueden estar exentos de ulteriores substituyentes, o contener uno, o bien más de un substituyente ulterior. Como tales entran en consideración, por ejemplo grupos alcoilo o alcoxi de peso molecular inferior, como grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi, átomos de halógeno, como bromo o cloro, grupos acetilamino o benzoilamino.

10.

15.

Como ejemplos se menciona los siguientes compuestos:

Benzoilacetilaminobenceno,

acetoacetilaminobenceno,

1-acetoacetilamino-2-clorobenceno,

20.

1-acetoacetilamino-2-metoxibenceno,

1-acetoacetilamino-4-metoxibenceno,

1-acetoacetilamino-2-metoxi-5-metilbenceno,

1-acetoacetilamino-2,4-dimetilbenceno,

1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxibenceno,

25.

1-acetoacetilamino-2-metoxi-4-cloro-5-metilbenceno,

1-acetoacetilamino-2-etoxi-4-cloro-5-metilbenceno,

1-acetoacetilamino-2-metoxi-4-bromo-5-metilbenceno,

1-acetoacetilamino-2-etoxi-4-bromo-5-metilbenceno,

1-acetoacetilamino-2-metoxi-4-acetilamino-5-clorobenceno,

30.

1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-benzoilaminobenceno.

223322<sup>3</sup>



- Las 2-oxinaftalin-3-carboxilarilamidas a utilizar en el presente procedimiento como ulteriores azocompuestos, pueden contener como radical arilamido, por ejemplo un radical naftilamido o, de preferencia, un radical fenilamido monocíclico, eventualmente, aun substituído ulteriormente. Como substituyentes entran en consideración, también aquí, los ya mencionados grupos alcoilo o alcoxi, de peso molecular inferior, así como átomos de cloro. Se obtiene buenos resultados, por ejemplo con los siguientes azocomponentes:
5. 2-oxinaftalin-3-carboxilfenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2'-metoxifenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-4'-metoxifenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2'-etoxifenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-4'-etoxifenilamida,
  10. 2-oxinaftalin-3-carboxílico-2'-metilfenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2',4'-dimetoxifenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2',5'-dimetoxifenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2',4'-dimetoxi-5'-clorofenilamida,  
2-oxinaftalin-3-carboxílico-2',5'-dimetoxi-4'-clorofenilamida.
  15. La proporción cuantitativa en que se encuentran, el uno con respecto al otro, los dos azocomponentes que se necesitan en el presente procedimiento, puede oscilar dentro de amplios límites. Es indicado utilizar en suma tales cantidades de ambos azocomponentes, que no exista ningún exceso de tetrazocompuesto, sino un exceso de azocomponentes, o bien, a lo menos la cantidad de azocomponentes necesaria teóricamente para la formación completa de disazocolorantes. En cambio no hace falta, de manera alguna, utilizar cantidades equimoleculares de ambos azocomponentes. De todos modos,
  20. las cantidades de ambos azocomponentes deberán ser del mismo
  - 25.
  - 30.

223322



orden de magnitud. Así, la proporción cuantitativa molecular de acilacetilaminoarilcompuesto a 2-oxinaftalin-3-carboxil- arilamida puede importar por ejemplo 2:8 a 9:1 y, ventajosa- mente, 2:8 a 8:2.

5. En el presente procedimiento la copulación del tetra- zocompuesto tiene lugar, ya sea, primero con el uno y segui- damente con el otro azocomponente, ya sea, ventajosamente, al mismo tiempo con ambos azocomponentes. La copulación pue- de efectuarse, además, ya en substancia o bien sobre un
10. substrato. Por copulación en substancia se obtiene pigmentos. Como particularmente valiosa, no obstante, aquí se muestra la copulación sobre un substrato, particularmente sobre fi- bras que contienen celulosa, como algodón, lino, seda arti- ficial o lana celulósica de celulosa regenerada. Al efecto,
15. esta copulación puede llevarse a cabo según los métodos co- nocidos, usuales para la preparación de colorantes hielo. Así, por ejemplo se puede impregnar fibras celulósi- cas con una solución de ambos azocomponentes y tratar segui- damente, las fibras así preparadas con el tetrazocompuesto,
20. ya sea por reacción de una solución tetrazoica con el con- junto del material preparado, ya sea por estampación de un tejido así preparado, con una pasta de estampación que con- tiene el tetrazocompuesto, es decir mediante la llamada estam- pación básica.
25. Particularmente convenientes son aquellos métodos, en los cuales el tetrazocompuesto es utilizado en forma es- tabilizada, por ejemplo como bis-antidiazotato, o como bis- diazoaminocompuesto. Al efecto la preparación y la aplica- ción de estos tetrazocompuestos estabilizados puede tener
30. lugar de modo conocido.

223322

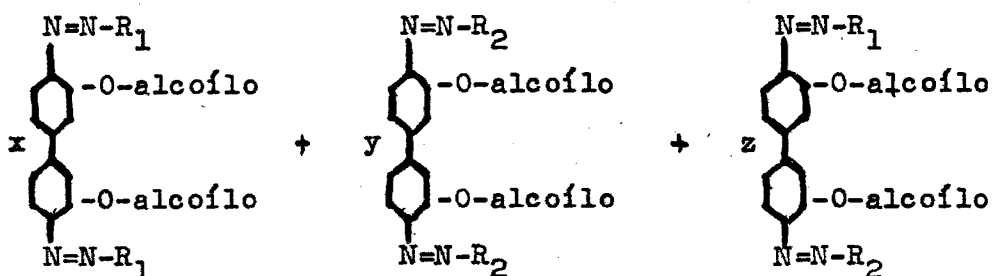


- Para las citadas finalidades de empleo se puede preparar valiosas preparaciones estables, por ejemplo tales que contienen tanto un acilacetilaminoarilcompuesto exento de grupos de poder hidrodisolvente, como asimismo 2-oxinaftalín-
5. -3-carboxilarilamida exenta de grupos de poder hidrodisolvente. Se obtiene preparaciones particularmente apropiadas para el empleo en la estampación textil, si se adiciona aún el tetrazocompuesto en forma estabilizada.
- Con estas preparaciones se puede obtener, sin ulteriores adiciones necesarias para la formación de colorante propiamente dicha, y únicamente con los usuales espesativos y medios auxiliares de estampación, por ejemplo medios hidrótrofos, mojantes o dispersantes, antiespumantes, de manera sencilla, igual que si se tratase de una monoazocopulación unitaria, colorantes de estampación que dan, según los usuales métodos de estampación, muestras valiosas e intensas, por regla general de un negro pardusco a un negro azulado. Las coloraciones o estampaciones, así producidas, se muestran como ventajosas, no sólo debido al buen rendimiento de las nuevas combinaciones, sino asimismo por la razón de que aquí se puede obtener fácilmente, con ayuda de componentes relativamente sencillos, tonos de un negro subido de buenas propiedades de solidez, particularmente buenas solideces a humedad y buena solidez a la luz.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Con el presente procedimiento, del azocomponente utilizado en cantidad menor, también se copula con el tetrazocompuesto una porción a lo menos digna de mencionar, es decir, convenientemente a lo menos unos cuantos por ciento, con respecto a la cantidad del otro azocomponente. Suponiendo que copulan en su mayor parte ambos grupos amino diazota-
- 30.



223322

dos del tetrazocompuesto, como materias finales se obtiene disazocolorantes. Pero no se puede establecer sin más, cual es la magnitud del contenido del colorante asimétrico y la de los dos posibles colorantes simétricos en el caso individual. Del modo respectivo la composición de las materias finales puede ser definida por la fórmula



en la cual significan

$R_1$  un radical exento de grupos de poder hidrodisolvente de un acilacetilaminoarilcompuesto,

10.  $R_2$  un radical exento de grupos de poder hidrodisolvente de una 2-oxinaftalin-3-carboxilarilamida, y

$x$ ,  $y$  y  $z$  son valores numéricos potestativos o indeterminados, eventualmente asimismo iguales a cero, con la limitación de que las dos sumas  $x+z$  y  $y+z$  tienen que ser

15. del mismo orden de magnitud.

Como resulta visible de los demás datos, son de particular interés los productos correspondientes a esta definición, en los cuales la proporción  $(2x+z) : (2y+z)$  adopta valores de 2:8 a 9:1, de preferencia tales de 2:8 a 8:2.

20. En los siguientes ejemplos en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.



223322

E J E M P L O 1.

a) Se prepara una mezcla a base de

- 190 partes del diazoaminocompuesto a base de 3,3'-dimetoxi-  
-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado y metil-  
taurina,
- 36 " de acetoacetilaminobenceno,
5. 176 " " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-o-etoxifenilamida,
- 6 " " butilnaftalinsulfonato sódico,
- 592 " " cloruro sódico o urea
- 1000 partes.

10. Con ayuda de esta preparación se puede efectuar la estampa-  
ción de tejidos de fibras celulósicas, por ejemplo de la si-  
guiente manera: Se prepara una tinta de estampación a base de

- 120 partes de la preparación de estampar,
- 50 " " urea,
- 50 " " tiodietilenglicol,
15. 240 " " agua
- 30 " " solución de hidróxido sódico al 30%,
- 10 " " un medio antiespumante,
- 500 " " espesativo de tragacanto-almidón neutro
- 1000 partes.

20. Con esta tinta se estampa de modo usual un tejido de celulo-  
sa nativa o regenerada, por ejemplo por estampación mediante  
cilindro o película. Seguidamente el material estampado es  
secado, vaporizado en medio ácido durante cinco minutos, por  
ejemplo en presencia de ácido fórmico y enjabonado en ebulli-  
ción de modo usual. Se obtiene muestras de estampación de un  
25. negro subido de buenas propiedades de solidez.

Se obtiene ulteriores estampaciones negras de igual-  
mente buenas propiedades de solidez, si en lugar de la pre-  
paración antes indicada se utiliza uno de los preparados siguien

223322 - 3



tes para la preparación de la tinta de estampación, de composición por lo demás idéntica, estampando con esta tinta tejidos de celulosa.

b) 190 partes del diazoaminocompuesto indicado en a),

- 5.
- |            |   |  |
|------------|---|--|
| 54         | " | de 1-acetoacetilamino-2-cloro-4-acetilamino-5-metoxibenceno, |
| 176        | " | " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-o-etoxifenilamida,             |
| 6          | " | " butilnaftalinsulfonato sódico,                             |
| <u>574</u> | " | " cloruro sódico o urea                                      |
- 1000 partes

c) 190 partes del diazoaminocompuesto indicado en a),

- 10.
- |            |   |  |
|------------|---|--|
| 54         | " | de 1-acetoacetilamino-2-cloro-4-acetilamino-5-metoxibenceno, |
| 188        | " | " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-2',5'-dimetoxifenilamida,      |
| 6          | " | " butilnaftalinsulfonato sódico,                             |
| <u>562</u> | " | " cloruro sódico o urea                                      |
- 1000 partes

d) 190 partes del diazoaminocompuesto indicado en a)

- 15.
- |            |   |  |
|------------|---|--|
| 90         | " | de 1-acetoacetilamino-2,5-dietoxi-4-benzoilaminobenceno, |
| 156        | " | " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-o-etoxifenilamida,         |
| 10         | " | " butilnaftalinsulfonato sódico,                         |
| <u>554</u> | " | " cloruro sódico o urea                                  |
- 15.
- 1000 partes

E J E M P L O 2.

Se prepara una mezcla a base de



223322

- 145 partes de bis-antidiazotato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
- 57 " " 1-acetoacetilamino-2-cloro-4-acetilamino-5-metoxibenceno,
- 190 " " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-o-etoxifenil-amida,
- 608 " " cloruro sódico o urea

5. 1000 partes

Esta preparación puede ser utilizada exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1 para la estampación de tejidos que contienen celulosa. También aquí se obtiene muestras negras de buenas propiedades de solidez.

10. E J E M P L O 3.

- 56 partes de 1-acetoacetilamino-2-cloro-4-acetilamino-5-metoxibenceno,
- 115 " " 2-oxinaftalin-3-carboxílico-o-etoxifenil-amida,
- 5 " " mu-heptadecil-N-bencilbencimidazol-disulfonato sódico, y
- 74 " " cloruro sódico

15. son mezcladas entre sí.

Se prepara una solución acuosa que contiene 25 partes de la preparación anterior, 20 partes de aceite rojo de Turquía y 22 partes de solución de hidróxido sódico al 30%, por cada 1000 partes en volumen. Con esta solución se im-

20. preña fibra celulósica nativa o regenerada. Un tejido tratado de este modo, es secado y seguidamente estampado con una pasta obtenida con arreglo a los siguientes datos:

25. 20 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo son disueltas en 20 partes de agua, con adición de 6 partes de dietilaminoetilenoleilamida y 10 partes de ácido fórmico. Por adición de 5 partes de nitrito sódico se tetrazota a temperatura ambiente, elaborando seguidamente el conjunto

223322



hasta 1000 partes de pasta, con ayuda de 500 a 500 partes de espesativo de tragacanto-almidón, y de la necesaria cantidad de agua.

5. Después de la estampación y del secado, el tejido es tratado durante 5 minutos a temperatura de ebullición en una solución de hidróxido sódico al 0.3%, aclarando seguidamente con agua fría. Luego se enjabona hirviendo, por ejemplo con una solución que contiene 3 partes de carbonato sódico anhidro y 3 partes de mu-heptadecil-N-bencilbencimidazol-disulfonato sódico en 1000 partes en volumen de agua. Entonces se vuelve a aclarar en frío y a secar.

10. En lugar de efectuar de la manera indicada, la estampación del material previamente tratado con la mezcla de los dos azocomponentes, el mismo puede ser tratado posteriormente asimismo en una solución acuosa que contiene el tetrazocompuesto a base de 20 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo en 1000 partes en volumen. En este caso se puede utilizar no sólo tejidos, sino también por ejemplo madejas. Se obtiene coloraciones de un negro subido.

15. La invención en su esencialidad puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



NOTA

223322

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 8805 del 4 de Agosto de 1954.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos azocolorantes insolubles en agua, caracterizado porque se copula un tetrazocompuesto de un 3,3'-dialcoxi-4,4'-diaminodifenilo, de preferencia del 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo, tanto con un acilacetilaminocompuesto, como asimismo con una 2-oxinaftalin-3-carboxilarilamida, utilizando al
10. efecto materias de partida exentas de grupos de poder hidrodisolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula con acetoacetilaminoarilcompuestos de la serie de los bencenos.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se copula con 2-oxinaftalin-3-carboxilarilamidas, con radicales arilo monocíclicos, de la serie de los bencenos.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la copulación del tetrazocompuesto tiene lugar con ambos azocomponentes simultáneamente.
25. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción cuantitativa molecular entre acilacetilaminoarilcompuesto y 2-oxinaftalin-3-carboxilarilamida es de 2:8 a 9:1, de preferencia 2:8 a 8:2.

223322



6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la copulación tiene lugar sobre un substrato, particularmente sobre fibras celulósicas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se copula un tetrazocompuesto estabilizado.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se copula el bis-antidiazotato del tetrazocompuesto.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se copula un bis-diazoaminocompuesto del 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se prepara los colorantes en la estampación de tejidos.
11. Procedimiento para la preparación de nuevos azo-colorantes insolubles en agua.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 3 de Agosto de 1955.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr:jpt  
o/mp.