

AÑO 1957

Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** invención por 20 años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

s u i z a domiciliado en BASILEA (Suiza)

calle de ----- núm. -----

por:

« PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DISAZOCOLORANTES HIDRO-
SOLUBLES »

Nº 1907

Agente Sr. Jaime Isern Miralles



2 36339

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISAZOCOLORANTES
HIDROSOLUBLES", a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de naciona-
lidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

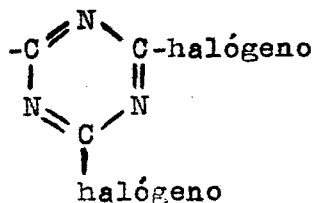
La presente invención se refiere a nuevos y valiosos
colorantes disazoicos, apropiados para teñir materiales celu-
lósicos de estructura fibrosa, de fórmula



en la que significan

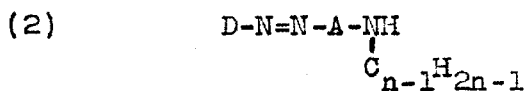
5. D el radical de un diazocomponente que contiene a lo menos
un grupo de ácido sulfónico y un grupo azo,
A el radical de un azocomponente de la serie bencénica, y
X un radical de fórmula

236339.2



enlazado con A por una agrupación $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ | \\ \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \end{array}$ (en la que n es un numero entero, positivo).

5. Los disazocolorantes correspondientes a la fórmula (1) pueden ser preparados mediante condensación de trihalogenotriazinas, particularmente de la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (el llamado cloruro de cianuro), con disazocolorantes de fórmula



en la que significan

10. D el radical de un diazocomponente que contiene a lo menos un grupo de ácido sulfónico y un grupo azo,

A-NHC_{n-1}H_{2n-1} el radical de un azocomponente de la serie bencénica, y

n un número entero, positivo, preferentemente 1.

15. Los colorantes de fórmula (2) pueden ser preparados por copulación de un diazocomponente que contiene un grupo de ácido sulfónico que presenta un grupo azo, con azocomponentes de la serie bencénica que presentan un grupo amino, a lo sumo secundario, pero preferentemente un grupo amino primario.

20. Como azocomponentes de esta naturaleza entran en consideración aminas de la serie bencénica que, gracias a la presencia de un grupo amino, a lo sumo secundario, están en condiciones de copular. Como tales puede mencionarse, por ejemplo, los derivados de aminobenceno libres de grupos de ácido



238339-2

- sulfónico, como los derivados omega-metansulfónicos de anilina, de o-metoxianilina y de o-carboxi-aminobenceno (a cuyo efecto el ácido omega-metansulfónico es disociado hidrolíticamente después de la preparación de colorante con la finalidad de liberar el grupo amino), además m-toluidina, 3-acetilamino-1-aminobenceno, 3-ureído-1-aminobenceno, 1-amino-2-metil-5-metoxibenceno, 1-amino-2,5-dimetoxi- o -dietoxibenceno, 1-amino-3-metoxibenceno, 1-amino-2-metoxi-5-isopropilbenceno, 1-amino-2,5-dimetilbenceno.
- 5.
10. Los diazocomponentes a copular con estos azocomponentes tienen que contener, además del grupo amino diazotable, una agrupación azo y, a lo menos, un grupo de ácido sulfónico. Aparte del grupo de ácido sulfónico y del grupo azo, pueden presentar ulteriores substituyentes de poder hidrodisolvente por ejemplo grupos carboxi y/u o-oxi (que pueden encontrarse cada vez en posición o con respecto al grupo amino diazotable, o, si están presentes ambos, en posición vecina entre sí), como asimismo substituyentes que no presentan poder hidrodisolvente. De ello resulta que para la preparación
- 15.
20. de los colorantes de fórmula (2), se utiliza como diazocomponentes colorantes aminoazoicos, como los preparables por copulación de uno de los componentes de copulación de la serie bencénica que contienen grupos NH_2 , ya mencionados en la caracterización de A, con diazocompuestos de ácidos aminosulfónicos, por ejemplo, con
25. ácido 1-aminobencen-2-, -3-, o -4-sulfónico diazotado, ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico, ácido 3-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico, ácido 5-amino-2-oxibenzoico-3-sulfónico,
30. ácido 2-aminofenol-4-sulfónico,

3339



- ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico,
ácido 1-aminonaftalin-5- o -6-monosulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-4-, -6- o -7-sulfónico,
ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
5. ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, o bien -6,8-disulfónico,
ácido 3-aminopiren-5,8- o -5,10-disulfónico,
ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico,
además, los derivados 0-acíclicos de
ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico,
10. ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,
así como los colorantes aminoazoicos que pueden ser prepara-
dos por copulación de un componente de copulación aminonafta-
línico que contiene un grupo $-SO_2H-$, como ácido 1-aminonafta-
15. lin-6- o -7-sulfónico, ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfóni-
co, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-ami-
nobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-amino-
fenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, con cualesquier diazo-
componentes, preferentemente anilinas que contienen grupos de
20. ácido sulfónico, pero eventualmente también exentas de grupos
de ácido sulfónico, aminofenoles, ácido aminosalicílico, etc.
- Para la preparación de colorantes de fórmula (2), a u
tilizar en el presente procedimiento como producto de partida,
también entran en cuenta los diazocomponentes que contienen
25. grupos azo obtenidos por sulfación de azocolorantes que pre-
sentan un grupo amino diazotable o un substituyente que puede
ser transformado en tal grupo después de la operación de sul-
fonación, por ejemplo un grupo nitro o un grupo R-CO-NH en el
que R simboliza un radical arilo. Como tales se menciona por
30. ejemplo los colorantes aminomonoazoicos que pueden ser prepa-



23633 7 J

rados por sulfonación de vg. aminoazobenceno o ácidos amino-azosalicílicos.

Para la preparación de los colorantes de fórmula (2) entran, además, en consideración como diazocomponentes, colorantes aminomonoazoicos que contienen grupos de ácido sulfónico preparables por copulación de derivados monoacílicos diazotados de diaminas aromáticas con azocomponentes que contienen un grupo oxi aromático o un grupo cetometileno, y saponificación ulterior de los colorantes acilaminomonoazoicos obtenidos, por ejemplo los aminomonoazocolorantes obtenibles por saponificación a base de los fenoles, naftoles, 5-pirazolonas, ácidos barbitúricos, oxiquinolinas, derivados del ácido beta-cetocarboxílico y monoacildiaminobencenos diazotados, ácidos monoacildiaminoestilbendisulfónicos y similares.

Finalmente se menciona, todavía, como diazocomponentes los compuestos de complejo metálico de azocolorantes que contienen un grupo amino diazotable de colorantes o,o'-dioxiazozicos, o bien o-carboxi-o'-oxiazozicos. Tales compuestos metálicos que entran en cuenta en la presente, como diazocomponentes, están descritos, por ejemplo, en la Memoria de patente francesa N° 661.785.

La diazotación de los colorantes aminomonoazoicos indicados para la preparación de los colorantes de fórmula (2), puede tener lugar según métodos conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, particularmente ácido clorhídrico y nitrito sódico. La copulación de los diazocompuestos así obtenidos, con las aminas mencionadas de la serie bencénica, se efectúa igualmente de acuerdo con métodos conocidos.

Antes de la condensación de los colorantes aminodisazoicos así obtenidos con cloruro de cianuro, los colorantes



236339²

de fórmula (2) pueden, eventualmente, ser condensados con cloruro de 3- o 4-nitrobenzoílo para introducir un grupo aminobenzoílo transformando el grupo nitro mediante reducción, después de efectuada la nitrobenzoilación en un grupo NH_2 .

5. La condensación de los colorantes terminados con trihalogenuros de cianuro es llevada a cabo, convenientemente, en presencia de medios que fijan ácidos, como acetato sódico, o carbonato sódico. En la condensación se ha de proceder preferentemente de tal manera que en el producto de condensación formado queden remanentes dos de los tres átomos de halógeno sustituíbles, vg. operando en medio débilmente ácido hasta neutro y/o a temperaturas mantenidas lo más bajas posible.

10. A pesar de la presencia de átomos de halógeno lábiles en los colorantes de fórmula (1), pueden ser aislados sin perder sus propiedades valiosas, y elaborados ulteriormente en preparaciones tintóreas secas, utilizables. El aislamiento según la invención tiene lugar, preferentemente, a temperaturas lo más bajas posible, mediante precipitación por sal y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados, eventualmente después de la adición de medios de atemperación o de medios tampón, por ejemplo después de la adición de una mezcla de partes iguales de fosfatos mono- o dialcalinos; el secado se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas no demasiado altas y bajo presión disminuída, mediante secado por atomización de toda la mezcla de preparación, en ciertos casos las preparaciones secas pueden ser producidas directamente, es decir sin aislamiento intermedio del colorante.

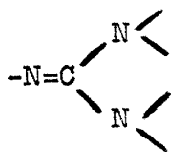
15. Los nuevos colorantes de fórmula (2) son apropiados para teñir y estampar los materiales más diversos, particularmente materiales celulósicos de estructura fibrosa, como
- 20.
- 25.
- 30.



236339²

- celulosa, lino, celulosa regenerada y, ante todo, algodón. Se prestan de un modo muy particular para teñir según el llamado procedimiento de tintura en frío, según el cual la coloración es producida a temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente aumentadas en baños acuosos, de marcado contenido de sal, y alcalinos. En ciertos casos es recomendable calentar el baño tintóreo al final a 90-100° para mejor agotamiento del baño, o para una mejor fijación de los colorantes sobre la fibra. Los colorantes pueden ser sometidos, asimismo, según el llamado procedimiento de imprimación, o según el método de estampación según el cual los colorantes, aplicados al género a teñir por foulardado con una solución de colorante o por estampación con una pasta de estampación, son sometidos a un tratamiento alcalino y eventualmente térmico, siendo fijados de esta manera al material a teñir.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Si los colorantes contienen grupos que forman complejos metálicos, por ejemplo agrupaciones o-oxicarboxi, tal como se presentan en radicales de ácido salicílico, entonces las coloraciones obtenidas con los mismos pueden ser tratadas con medios que ceden metal, por ejemplo cromo, pero preferentemente que ceden cobre. El tratamiento con los medios que ceden metal puede tener lugar según métodos usuales, conocidos en sí. En muchos casos pueden ser obtenidas muy valiosas coloraciones, si se opera conforme al procedimiento según el que las coloraciones producidas con los colorantes exentos de metal son tratadas posteriormente con soluciones acuosas que contienen compuestos de cobre hidrosolubles, particularmente complejos, y productos básicos de condensación de formaldehído, a base de compuestos que presentan a lo menos una vez la agrupación atómica
- 20.
 - 25.
 - 30.



en la molécula, o que, como la cianamida pueden convertirse fácilmente en tales compuestos.

5. Las coloraciones obtenibles con las nuevas preparaciones de colorantes sobre fibras celulósicas se distinguen por regla general por la pureza de sus tonos de color, por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminente solidez a lavado.

10. En los ejemplos siguientes, 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.

E J E M P L O 1.

15. 35.7 partes de ácido 4-amino-1,1'-azobencen-3,4'-disulfónico son diazotadas de modo conocido mediante nitrito sódico y ácido clorhídrico. El diazocompuesto es copulado en presencia de acetato sódico con 10.7 partes de 3-metilaminobenceno. El disazocolorante formado es aislado y purificado por redisolución.

20. 47.5 partes del compuesto aminodisazoico así obtenido, son disueltas de modo neutro bajo adición de carbonato sódico en 500 partes de agua. La solución es introducida en una suspensión de 18.4 partes de cloruro de cianuro en 300 partes de agua helada, agitando durante 1 a 2 horas a 0-5° y manteniendo continuamente la mezcla reaccional débilmente ácida por adición a gotas de una solución diluída de carbonato sódico. 25. Entonces el producto de condensación formado es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado al vacío a tem



236330²

peraturas lo más bajas posible. Se obtiene un polvo pardo que se disuelve en agua, dando un color anaranjado y que tiñe algodón de baño alcalino que contiene sulfato sódico, en tonos pardo amarillentos que son muy sólidos a la luz y notablemente sólidos al lavado.

5.

Si al preparar el disazocolorante, las 10.7 partes de 3-metilaminobenceno, son substituídas por 12.1 partes de 3,6-dimetilaminobenceno, procediendo por lo demás de modo análogo, entonces se obtiene un colorante muy similar que tiñe el algodón igualmente en tonos pardos amarillentos.

10.

E J E M P L O 2.

18.5 partes de cloruro de cianuro son disueltas bajo calentamiento en 50 partes de acetona, vertiendo en chorro fino a 300 partes de agua y 200 partes de hielo. Se filtra, y se amasa el residuo con 300 partes de hielo y 200 partes de agua. A esta suspensión se adiciona, en 1000 partes en volumen de agua, la solución neutra de 56.9 partes del disazocolorante obtenido por diazotación del monoazocolorante a base de m-toluidina y ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico diazotado, y copulación con 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno. La condensación es llevada a cabo, ventajosamente, a un pH de 5.5 a 6.5. El ácido que queda libre es neutralizado en solución 1n de hidróxido sódico. Tan pronto como el consumo de solución 1n de hidróxido sódico llegue a 100 partes en volumen, se precipita mediante sal y seca al vacío, a 45°. Se obtiene de esta manera un polvo anaranjado que se disuelve en agua y que tiñe algodón de baños alcalinos que contienen sal, en sólidos tonos anaranjados.

15.

20.

25.

30.

Se obtiene un colorante que tiñe algodón en tonos algo más amarillos, si se utiliza, para la condensación con

236339²



cloruro de cianuro, el disazocolorante obtenido por copulación de ácido 2-amino-naftalín-4,8-disulfónico diazotado, con 1-amino-2-metilbenceno, diazotación ulterior y copulación con 1-amino-2-metilbenceno.

5. EJEMPLO 3.

51 partes del aminoazocolorante obtenido por copulación de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico diazotado con ácido 1-aminonaftalín-6-sulfónico, diazotación ulterior y copulación con anilina, son disueltas con adición de la cantidad calculada para la preparación de una solución neutra de carbonato sódico en 1000 partes de agua, y condensadas según las indicaciones del ejemplo 2 con 18.5 partes de cloruro de cianuro. El colorante obtenido tiñe el algodón de baño alcalino que contiene sal, en sólidos tonos de anaranjado pardusco.

15. EJEMPLO 4.

1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 2, primer párrafo, es disuelta en 2000 partes de agua. En el baño tintóreo así obtenido, son introducidas, a 25-35°, 100 partes de hilo de algodón bien humedecido. En el transcurso de 30 minutos son adicionadas, a porciones, 500 partes de una solución al 20% de cloruro sódico. Al cabo de ulteriores 10 minutos se añade 70 partes de una solución al 8% de carbonato potásico, se calienta a 90° y se tiñe durante ulteriores 60 minutos a 90°.

25. Después de enjuagar con agua fría, la coloración obtenida es enjabonada durante 15 minutos a 85-100°, enjuagada a fondo con agua fría y secada. Se obtiene una coloración anaranjada de muy buena solidez a lavado.

23633.9



La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más convenientes, así como con los porcentajes más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

5.

= . =

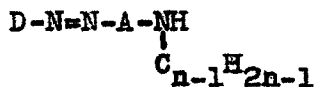
N O T A

Describe el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 34.998 del 3 de Julio de 1956 y 47.225 del 13 de Junio de 1957, existiendo en ellas unidad de invención.

10.

1. Procedimiento para la preparación de disazocolorantes hidrosolubles, caracterizado porque se condensa colorantes aminodisazoicos de fórmula

15.



en la que significan

D el radical de un diazocomponente que contiene a lo menos un grupo de ácido sulfónico y un grupo azo $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ el radical de un azocomponente de la serie bencénica, y n un número entero positivo, con 2,4,6-trihalogeno-1,3,5-triazinas.

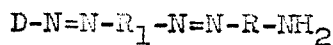
20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa colorantes aminodisazoicos de



236339

fórmula



en la que significan

D el radical de un diazocomponente que contiene a lo menos un grupo de ácido sulfónico,

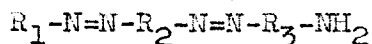
5. R un radical benceno exento de grupos de ácido sulfónico, y

R₁ un radical benceno, o de naftalina,

en el grupo amino con cloruro de cianuro.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza colorantes aminodisazoicos de fórmula

10.



en la que significan

R₁ un radical benceno o de naftalina que contiene grupos de ácido sulfónico,

R₂ y R₃ sendos radicales benceno.

15.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se aísla los productos de condensación de colorante a temperaturas mantenidas lo más bajas posible y porque se seca en presencia de medios tampón, eventualmente bajo presión disminuída.

20.

5. Procedimiento para la preparación de disazocolorantes hidrosolubles.

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

Madrid, a 2 de Julio de 1957

P.a.

25.

tr:jpt
o/mp.