



240669

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVOS COLORANTES",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos y valiosos colorantes orgánicos hidrosolubles, los cuales presentan, además de uno y, preferentemente, más de un grupo hidrodisolvente, el radical de un ácido carboxílico con tres átomos de carbono, alifático, alfa,beta-insaturado, enlazado por el grupo

5. -CO-.

Por radicales de ácido carboxílico con 3 átomos de carbono, alfa,beta-insaturados, han de entenderse, ante todo, aquéllos que presentan un sencillo enlace doble, como el radical que se deriva del ácido acrílico, de fórmula

10.



y los radicales acrilóilo que contienen en posición alfa o beta un sustituyente negativador, por ejemplo un átomo de halógeno; pero también entran en consideración radicales con un enlace triple como el radical que se deriva del ácido propiólico, de fórmula

5.



Estos radicales pueden estar enlazados por su grupo -CO a un núcleo aromático de la molécula de colorante, preferentemente por un átomo de nitrógeno. Este átomo de nitrógeno, además, puede estar substituído por un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático. Particularmente valiosos son los colorantes de la presente invención que contienen a lo menos un grupo de fórmula

10.



en la que significan

n un número entero, preferentemente 1, una

X hidrógeno, y la otra

X cloro o hidrógeno.

Además de un grupo de esta naturaleza que está enlazado eventualmente por un radical alquileno, pero preferentemente directamente con un anillo aromático de la molécula de colorante, los colorantes según la invención contienen a lo

15.

20.



240669

5. menos un grupo hidrodisolvente, por ejemplo un grupo de amida de ácido sulfónico eventualmente acilado, un grupo metilsulfonilo, uno o ventajosamente más de un grupo hidrodisolvente intensamente ácido, ionizado, como un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico. También pueden presentar ulteriores substituyentes, particularmente no hidrodisolventes, como átomos de halógeno, grupos nitro, acilamino, alkilo o alcoxi.

10. Los grupos hidrodisolventes y el grupo que se deriva de un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado, pueden estar distribuídos potestativamente en la molécula de colorante, es decir, el radical de un solo componente puede contener un grupo de cada una de las clases, o un componente de colorante puede contener, por ejemplo, el grupo hidrodisolvente, y otro componente de colorante, el grupo acilo alfa,beta-insaturado, vg. el grupo de fórmula (1).

15. Los colorantes según la invención pueden ser preparados partiendo de componentes de colorantes de los que a lo menos uno contiene ya uno de los substituyentes alfa,beta-insaturados citados. Tales componentes de colorante pueden ser preparados según métodos conocidos, por ejemplo por acilación de compuestos apropiados, mediante halogenuros o anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos, cuya cadena alifática contiene un enlace doble o un enlace triple en posición alfa,beta con respecto al grupo -CO.

20. Compuestos apropiados para esta finalidad son, por ejemplo, las monoaminas que presentan, además del grupo amino a acilar, un substituyente transformable en un grupo amino diazotable, o diaminas monoaciladas. Para una monoacilación de esta clase resultan particularmente apropiadas las diaminas aromáticas que presentan en posición orto con respecto a un

25.

30.



240669

grupo amino un substituyente negativador, por ejemplo un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido carboxílico, o un átomo de cloro. Como azocomponentes han de mencionarse los compuestos que presentan además de un grupo amino u oxi que presupone copulación, o bien de un grupo cetometileno, un grupo amino acilable o un substituyente transformable después de la copulación en un grupo amino de esta naturaleza.

5.

En lugar de introducir los radicales alfa,beta-insaturados indicados en componentes de colorantes antes de la pre-

10.

paración del colorante, los mismos pueden ser incorporados igualmente en colorantes acabados. Así, se obtiene por transposición de colorantes que contienen un grupo amino acilable, ante todo un grupo $-NH_2-$, por acilación vg. con cloruro o anhídrido de ácido propiólico, colorantes valiosos que presentan un radical de ácido carboxílico alfa,beta-insaturado.

15.

Como colorantes orgánicos solubles que pueden ser preparados así, entran en consideración al efecto colorantes de las clases más diversas, por ejemplo colorantes de estilbeno, colorantes ácidos de ftalocianina, pero ante todo colorantes ácidos de antraquinona y, particularmente azocolorantes y, precisamente, mono- y poliazocolorantes, tanto exentos de metal como metalizados, particularmente que contienen cobre, cromo o cobalto. Se obtiene resultados particularmente buenos con azocolorantes solubles que no presentan ninguna afinidad, o a lo menos ninguna afinidad marcada para el algodón y que presentan más de un grupo hidrodisolvente ácido.

20.

25.

Como ejemplos de colorantes que contienen grupos amino acilables que pueden ser acilados según el presente procedimiento, se cita los siguientes:

30.

Aminoazocolorantes que son obtenidos por saponifica-



24 669

- ción de acilaminoazocolorantes, por reducción del grupo nitro de azocolorantes que contienen grupos nitro, o por copulación de aminas aromáticas diazotadas con azocomponentes que contienen grupos amino acilables, como vg. 1-amino-3-alkil- o -acilaminobencenos, arilidas de ácido beta-cetocarboxílico, m- o p-aminofenil-5-pirazolonas, ácidos aminonaftolsulfónicos y similares; aminocolorantes de la serie de las antraquinonas como ácido 1-amino-4-(3'- o -4'-aminofenilamino)-antraquinon-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2'- o -3'-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2'- o -2,3'-disulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,4'-disulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,3',5-, -2,3',6-, -2,3',7- o -2,3',8-trisulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',5-trisulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminofenilamino)-antraquinon-2,2',8-trisulfónico, además ácido 1,5-dioxi-4,8-diaminoantraquinon-2,6-disulfónico, ácido 1,4- o 1,5-diaminoantraquinon-2-sulfónico, 4-, 5- u 8-amino-1-acilaminoantraquinonas (obtenidas por acilación de 1-aminoantraquinonas que presentan en posición 4, 5 u 8 un grupo nitro, mediante halogenuros de ácido sulfo- o disulfobenzoico y reducción posterior del grupo nitro en un grupo amino), ácidos aminodibenzantronsulfónicos y ácidos amino-isodibenzantronsulfónicos (que pueden ser obtenidos por introducción de dos grupos de ácido sulfónico en aminodibenzantrona o en amino-isodibenzantrona); además son obtenidos, por ejemplo a base de un mol de un cloruro de ácido tri- o tetrasulfónico de un derivado de antraquinona de colores, o a base de 1 mol de un cloruro de ácido ftalocianintri- o -tetrasulfónico mediante amidación parcial con 1 mol de una diamina, por ejemplo con
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



240669

5. un mol de un ácido diaminobencensulfónico, o bien sus monoacilderivados, colorantes muy valiosos, utilizables como materias de partida en el presente procedimiento, los cuales después de la hidrólisis de los grupos de cloruro de ácido sulfónico no transpuestos y del grupo acilamino eventualmente presente, contienen un grupo amino acilable, y que pueden ser acilados según la invención con cloruro o anhídrido de ácido acrílico.

10. La acilación de los compuestos utilizables como componente de colorante, por ejemplo como componente diazoico y de copulación, y de los colorantes que contienen un grupo amino acilable, es llevada a cabo convenientemente en presencia de fijadores de ácidos, como acetato sódico, hidróxido o carbonato sódico y bajo condiciones relativamente suaves, por ejemplo en disolventes orgánicos, o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

15. Los colorantes obtenidos según el procedimiento indicado son nuevos. Resultan apropiados para el teñido y la estampación de los materiales más diversos, particularmente de materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como de materias celulósicas, y precisamente tanto de fibras sintéticas, por ejemplo a base de celulosa regenerada, como asimismo de materiales naturales, por ejemplo lino, o ante todo algodón. Se prestan para la tintura según el llamado método de tintura directa y también según el procedimiento tintóreo de estampación o foulard. Los colorantes pueden ser fijados en el género a teñir por tratamiento alcalino y térmico, por ejemplo mediante vaporizado.

20. Para la mejora de las solideces a la humedad, es recomendable someter las coloraciones y estampaciones así obte-

25.

30.



240669

nidas a un enjuagado a fondo con agua fría y caliente, eventualmente bajo adición de un agente de efecto dispersante o que fomenta la difusión de porciones de colorante no fijadas.

5. Las coloraciones obtenibles con los colorantes según la invención en las 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 al lavado.

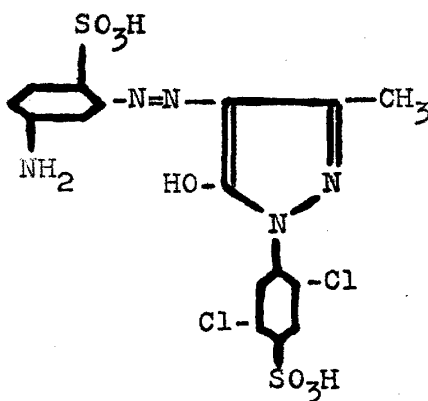
10. Los colorantes según la invención son apropiados también para la tintura y estampación de materiales textiles que contienen nitrógeno, como cuero, seda y, ante todo, lana, así como de fibras de superpoliamida o superpoliuretano de baño ligeramente alcalino, neutro, o ácido, por ejemplo de baño acético.

15. Las coloraciones obtenidas con tales colorantes en la lana son de excelente solidez a lavado y batanado.

20. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se observe 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.

10.44 partes del colorante de fórmula





240669

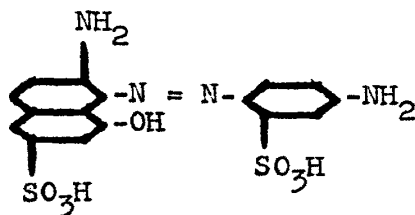
5. son neutralizadas en 350 partes de agua con carbonato sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas, a 0-5°, en el transcurso de 10 minutos, una solución de 3.6 partes de cloruro de ácido acrílico en 25 partes de acetona. Al cabo de 1/2 hora la mezcla reaccional es ajustada al pH 9 con carbonato sódico y el nuevo colorante formado es precipitado con 100 partes de cloruro sódico y filtrado.

10. El colorante tiñe el algodón en tonos amarillos que tiran a verde según el procedimiento reseñado en el ejemplo 16. También sobre la lana se obtiene con este colorante tonos amarillos que tiran a verde según el método indicado en el ejemplo 18, de muy buena solidez al lavado.

15. Si en vez de cloruro de ácido acrílico se utiliza 5 partes de cloruro de ácido alfa-cloroacrílico para la acilación del colorante anterior, entonces se obtiene un producto que tiñe lana y algodón igualmente en tonos amarillos que tiran a verde.

E J E M P L O 2.

20. 8.76 partes del colorante de fórmula



25. son neutralizadas en 300 partes de agua con carbonato sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a 0-5° y en el transcurso de 10 minutos, una solución de 5 partes de cloruro de ácido alfa-cloro-acrílico en 25 partes de tolueno. Al cabo de



240669

un breve tiempo ha quedado totalmente acilado el grupo amino apto para reaccionar. La solución es graduada al pH 9 mediante carbonato sódico y el colorante es precipitado con 70 partes de cloruro sódico y filtrado.

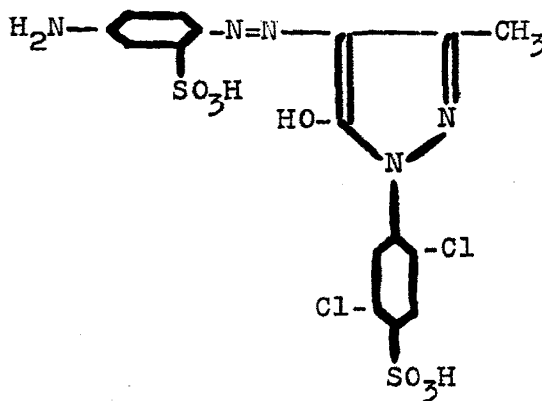
5. El colorante así obtenido tiñe el algodón y la lana en tonos rojos que tiran a azul.

Si en lugar de cloruro de ácido alfa-cloro-acrílico se utiliza 3.6 partes de cloruro de ácidoacrílico para la acilación del colorante anterior, entonces se obtiene un producto que tiñe la lana según el método indicado en el ejemplo 18, y el algodón según el procedimiento indicado en el ejemplo 15, en tonos rojos que tiran a azul.

10.

EJEMPLO 3.

10.44 partes del colorante de fórmula



15.

son neutralizadas en 350 partes de agua con carbonato sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona 3.78 partes de anhídrido acrílico. Después de la acilación total, la mezcla reaccional es ajustada con carbonato sódico a un pH de 9. El colorante es precipitado con 100 partes de cloruro sódico y filtrado.

20.

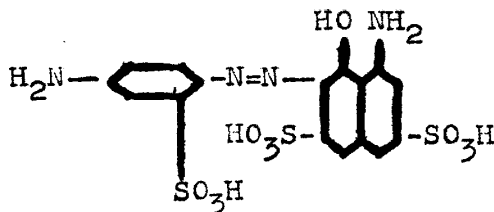
El producto obtenido tiñe la lana y el algodón en tonos amarillos.



240669

EJEMPLO 4.

5.18 partes del colorante de fórmula



- son neutralizadas en 300 partes de agua con carbonato sódico. A 0-5° se adiciona a gotas a la solución helada del colorante una solución de 10 partes de cloruro de ácido acrílico en 25 partes de acetona, teniendo cuidado, por simultánea adición a gotas de una solución acuosa de carbonato sódico, de que el pH de la solución esté situado entre 7 y 8. Después de la acilación completa de ambos grupos amino, el colorante es segregado, a un pH de 9, con 100 partes de cloruro sódico.

El colorante tiñe la lana y el algodón en tonos de un violeta rojizo.

- Por acilación de los aminoazocolorantes de la columna I con cloruro de ácido acrílico según las indicaciones del ejemplo 1 son obtenidos colorantes posteriores que tiñen algodón y lana en los tonos indicados en la columna II.

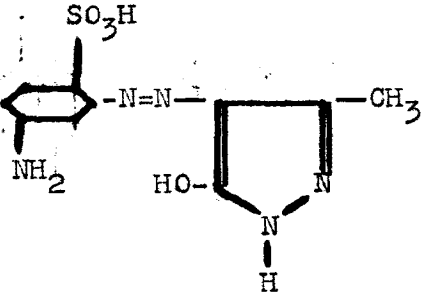
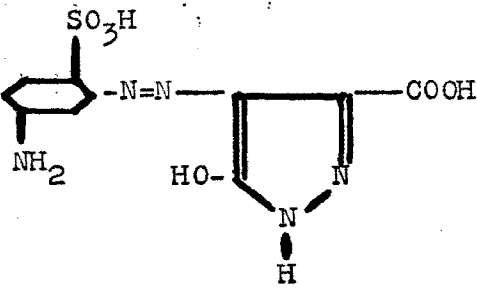
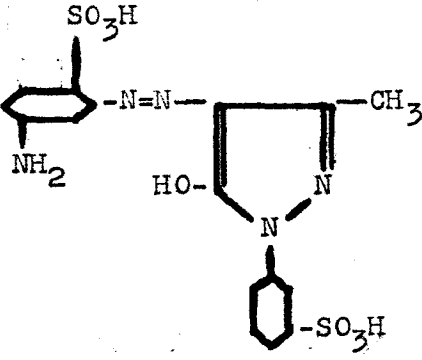
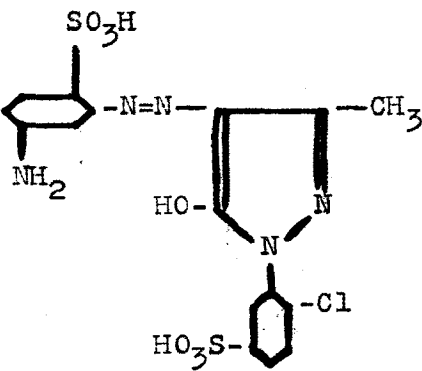


69

	I	II
1.		<p>amarillo que tira a rojo</p>
2.		<p>amarillo que tira a rojo</p>
3.		<p>amarillo que tira a rojo</p>
4.		<p>amarillo</p>
5.		<p>amarillo que tira a verde</p>



669

	I	II
6.		amarillo que tira a verde
7.		amarillo que tira a verde
8.		amarillo que tira a verde
9.		amarillo que tira a verde

240669



	I	II
10.		amarillo
11.		anaranjado que tira a rojo
12.		escarlata
13.		anaranjado amarillento

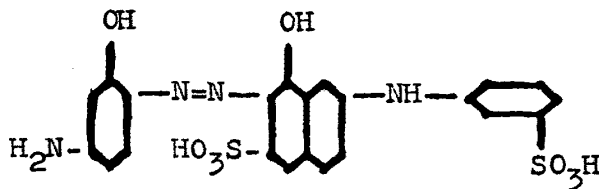


240669

- El 3-acriloilamino-1-aminobenceno que se necesita para la preparación del colorante indicado bajo 2, puede obtenerse por acilación de m-nitroanilina mediante cloruro de ácido acrílico, por ejemplo en disolvente orgánico como benceno, o clorobenceno, y reducción del 3-acriloil-amino-1-nitrobenceno con hierro y ácido acético.

E J E M P L O 5.

53.0 partes del colorante de fórmula



- son neutralizadas en 750 partes de agua con carbonato sódico. Después de la adición de 12 partes en volumen de solución 10n de hidróxido sódico y 120 partes en volumen de una solución de salicilato cromo-sódico que contiene 2.8 partes de cromo en 100 partes en volumen, se hierve la mezcla al reflujo durante 3 horas. La solución del complejo de cromo 1:2 es neutralizada después del enfriamiento con ácido clorhídrico y graduada con agua a un volumen de 1000 partes.

- 200 partes de la solución anterior son enfriadas a 0-5° y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a esta temperatura, en el transcurso de 10 minutos, una solución de 3.6 partes de cloruro de ácido acrílico en 25 partes de acetona. Al cabo de 1/2 hora la solución es ajustada con carbonato sódico al pH 9 y el colorante es precipitado con 100 partes de cloruro sódico y filtrado.

- El colorante tiñe el algodón en tonos grises que tiran a rojo.

240669

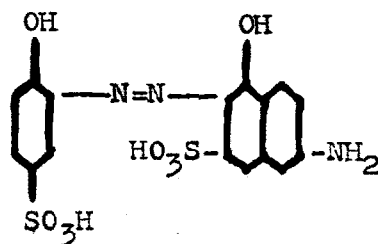


El colorante de partida de fórmula indicada puede ser preparado, por ejemplo, por copulación del 5-nitro-2-aminofenol diazotado con ácido 2-fenilamino-8-oxinaftalin-3',6-disulfónico, y reducción del grupo nitro del colorante formado a un grupo amino mediante sulfhidrato sódico.

5.

E J E M P L O 6.

43.9 partes del colorante de fórmula



son neutralizadas en 500 partes de agua con carbonato sódico. Después de la adición de 12 partes en volumen de solución 10n de hidróxido sódico y 310 partes en volumen de una solución de sulfato de cobalto es calentado durante 1/2 hora a 75-80°. La solución del complejo de cobalto 1:2 formado es ajustada después del enfriamiento a un pH de 7 y llevada con agua a un volumen de 1500 partes.

10.

300 partes de la solución anterior son mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro y enfriadas a 0-5°. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a esta temperatura, en el transcurso de 10 minutos, una solución de 3.6 partes de cloruro de ácido acrílico. Al cabo de 1/2 hora la solución es ajustada con carbonato sódico al pH 9 y el colorante es precipitado con 100 partes de cloruro sódico y filtrado.

15.

20.

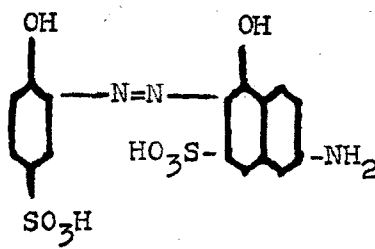
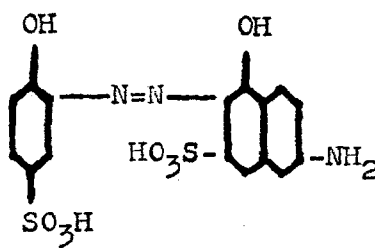
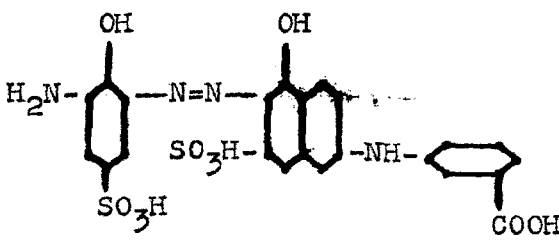
El colorante tiñe el algodón en tonos de color violeta.

240669



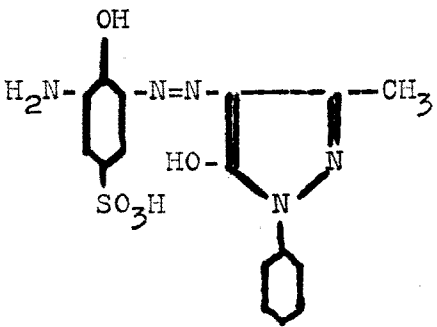
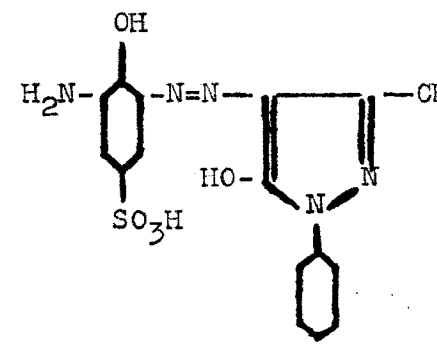
Por acilación de los azocolorantes que contienen metal relacionados en la columna I con cloruro de ácido acrílico según las indicaciones de los ejemplos 5 y 6, son obtenidos colorantes que tiñen el algodón en los tonos indicados en la columna II

5.

	I	II
1.	<p>Complejo de cobre del colorante de fórmula</p> 	<p>rubí</p>
2.	<p>Complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	<p>violeta que tira a azul</p>
3.	<p>Complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	<p>azul</p>

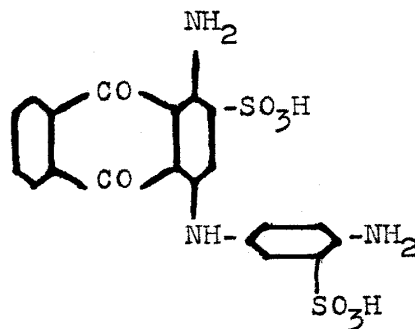


669

	I	II
4.	<p>Complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	rojo que tira a amarillo
5.	<p>Complejo de cobalto 1:2 del colorante de fórmula</p> 	pardo amarillento

EJEMPLO 7.

9.78 partes del colorante de fórmula





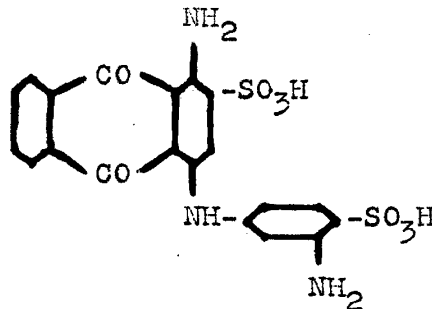
240669

son neutralizadas en 300 partes de agua con hidróxido sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a 0-5° en el transcurso de 10 minutos 3.6 partes de cloruro de ácido acrílico en 25 partes de acetona. Al cabo de 1/2 hora la solución es ajustada con carbonato sódico al pH 9 y el colorante es precipitado con 100 partes de cloruro potásico y filtrado.

El colorante tiñe la lana y el algodón en tonos azules que tiran a verde.

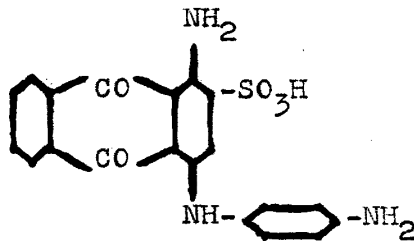
10. Se obtiene un colorante similar si en lugar de cloruro de ácido acrílico se utiliza 5 partes de cloruro de ácido alfa-cloro-acrílico.

Utilizando 9.78 partes del colorante de fórmula



15. y acilando del modo antes indicado, se obtiene un colorante que tiñe el algodón y la lana en tonos azules.

Se obtiene un colorante azul que tira a verde, por acilación del colorante de fórmula



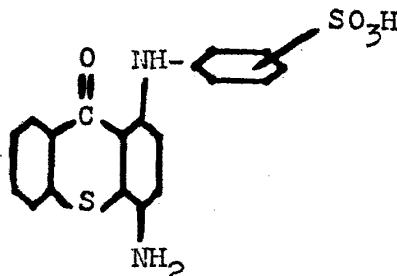


240669

con cloruro de ácido acrílico.

EJEMPLO 8.

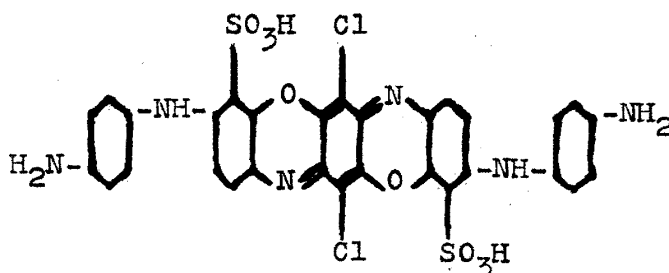
Si se utiliza 7.96 partes del colorante de fórmula



5. y si se acila según el modo indicado en el ejemplo 1 con cloruro de ácido acrílico, se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos amarillos.

EJEMPLO 9.

Si se utiliza 7.27 partes del colorante de fórmula



10. cuya preparación es conocida, estando descrita, por ejemplo, en la memoria de patente francesa No. 1.116.564, acilando los dos grupos amino con cloruro de ácido acrílico según las indicaciones del ejemplo 1, entonces se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos de un azul grisáceo que tira a verde.

EJEMPLO 10.

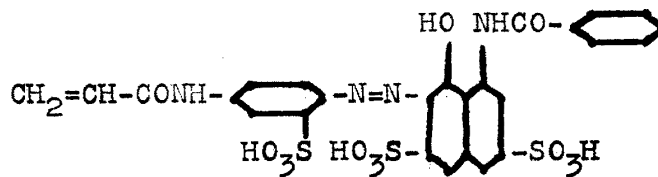
15. 4.84 partes de ácido 4-acrililamino-1-aminobencen-2-sulfónico son amasadas en 300 partes de agua, mezcladas a 0-5° con 5 partes de ácido clorhídrico al 30% y diazotadas con 5 partes en volumen de solución 4n de nitrito sódico. La



240669

5. suspensión diazoica ácida al congo, seguidamente es incorporada en una solución helada de 8.46 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 12 partes de carbonato sódico en 300 partes de agua. Después de terminada la copulación el colorante es precipitado por adición de 200 partes de cloruro sódico.

El colorante de fórmula



10. tiñe la celulosa según el procedimiento indicado en el ejemplo 15 en tonos de un violeta rojizo. También tiñe la lana en tonos sólidos de un violeta rojizo.

La copulación puede tener lugar, asimismo, ventajosamente en presencia de acetato sódico o de bicarbonato sódico.

El ácido 4-acriloilamino-1-aminobencen-2-sulfónico utilizado en este ejemplo puede ser preparado como sigue:

15. 18.8 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico son disueltas en 400 partes de agua y mezcladas con 30 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a 0-5° en el transcurso de 10 minutos, una solución de 10 partes de cloruro de ácido acrílico en 25 partes de acetona. Después de terminada la reacción es acidificado con ácido clorhídrico, filtrado, y el producto reaccional es lavado con solución saturada de cloruro sódico.

20. De modo similar puede ser preparado a base del ácido 5-amino-1-aminobencen-2-sulfónico, el ácido 5-acriloilamino-1-aminobencen-2-sulfónico.

25.

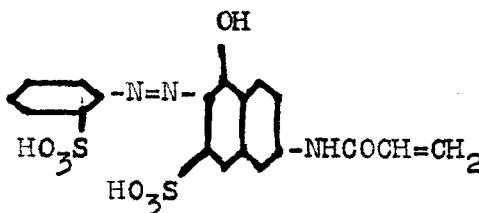


240669

EJEMPLO 11.

5. 4.78 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico son neutralizadas en 300 partes de agua con carbonato sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se hace afluir a 0-5° una solución acetónica de 3.6 partes de cloruro de ácido acrílico. Al cabo de un tiempo breve ha quedado completamente acilado el grupo amino.

10. Después de la adición de 10 partes de bicarbonato sódico a la solución del ácido 2-acriloilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico así obtenido, entonces se adiciona el diazocompuesto obtenido a base de 3.46 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. Después de terminada la copulación, el colorante de fórmula



es precipitado aún totalmente con cloruro sódico.

15. El colorante tiñe el algodón según el método indicado en el ejemplo 15 en tonos de un anaranjado amarillento.

Se obtiene colorantes que dan una coloración algo más roja, si el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico es substituído por el ácido 1-aminobencen-3- o -4-sulfónico.

20. Se obtiene colorantes similares, si se utiliza como componente de copulación en vez del ácido 2-acriloilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico el ácido 2-(alfa-cloroacriloilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, obtenible de modo análogo a base de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico y cloruro de ácido alfa-cloro-acrílico.

25.

240669



5. A base de los diazocomponentes mencionados en la columna I se obtiene según las indicaciones de uno de los ejemplos 10 y 11, por copulación con los componentes de copulación indicados en la columna II, colorantes que tiñen el algodón en los tonos indicados en la columna III.

	I	II	III
1	ácido 4-acriloilamino-1-aminobencen-2-sulfónico	ácido barbitúrico	amarillo que tira a verde
2	"	o-anisidida acetoacética	"
3	"	ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfónico	amarillo
4	"	ácido 2-ureido-5-oxinaftalin-7-sulfónico	escarlata
5	"	ácido 2-carbetoxi amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	"
6	"	 <chem>Oc1ccc2c(c1)S(=O)(=O)ccc2CNC(=O)OCCOC</chem>	"
7	ácido 5-acriloilamino-1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	rojo
8	"	ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	rojo que tira a azul



240669

	I	II	III
9	ácido 5-acriloilamino- -1-aminobencen-2-sul- fónico	ácido 2-ureido-5- -oxinaftalin-7- -sulfónico	anaranjado
10	anilina	ácido 1-acriloil- amino-8-oxinafta- lin-3,6-disulfóni- co	rojo que tira a azul
11	ácido 1-aminobencen- -2-sulfónico	"	"
12	ácido 1-aminobencen- -3-sulfónico	"	"
13	ácido 2-aminobenzoi- co	"	"
14	p-aminoacetanilida	"	violeta
15	ácido 4-acetilamino- -1-aminobencen-2- -sulfónico	"	violeta rojizo
16	ácido 5-acetilamino- -1-aminobencen-2- -sulfónico	"	rojo que tira a azul

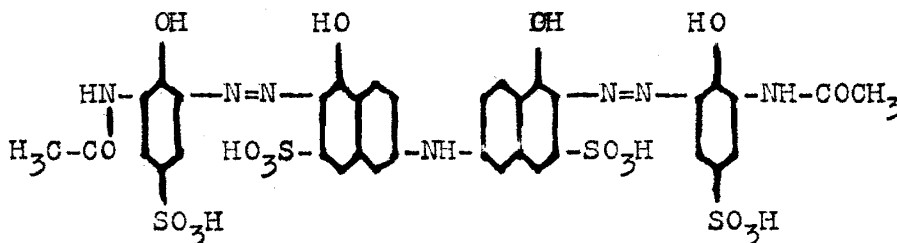


240669

	I	II	III
17	ácido 4-acetilamino-1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 2-acriloilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico	escarlata
18	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 2-acriloilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico	rojo que tira a amarillo
19	ácido 1-aminobencen-3-sulfónico	"	"
20	ácido 5-acriloilamino-1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 1-acriloilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico	rojo que tira a azul

EJEMPLO 12.

48.7 partes del disazocolorante obtenido por copulación alcalina de ácido 1-oxi-2-amino-6-acetilaminobencen-4-sulfónico diazotado con ácido 5,5'-dioxi-2,2'-dinaftil-amino-7,7'-disulfónico, de fórmula



son calentadas para la saponificación del grupo acetilamino en 800 partes de solución al 4% de hidróxido sódico durante 1 hora a 90-95°. Después de que haya sido neutralizado con



240669

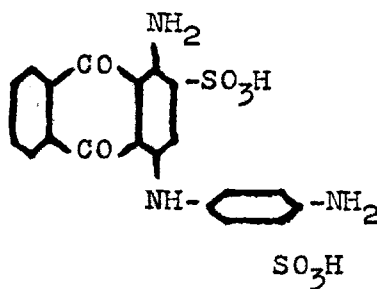
ácido clorhídrico hasta el pH 9, son adicionadas 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido en cromo de 2.6%, y el conjunto es hervido en el refrigerante de reflujo durante 4 horas.

5. La solución alcalina del compuesto de cromo obtenido que contiene 1 átomo de cromo por cada dos grupos azo, es ajustada con ácido clorhídrico diluído a un pH 7 y enfriada a 0-5°. Bajo enérgica agitación se adiciona a gotas a esta temperatura en el transcurso de 10 minutos 20 partes de cloruro de ácido acrílico, siendo mantenida la mezcla reaccional débilmente ácida hasta neutra por paulatina adición de una solución de hidróxido sódico. Después de terminada la reacción, la solución es ajustada con carbonato sódico al pH 9, y el colorante es precipitado con cloruro sódico y filtrado.

15. Tiñe el algodón en tonos azules.

E J E M P L O 13.

9.78 partes de colorante de fórmula



20. son graduadas en 300 partes de agua al pH 7, mediante hidróxido sódico. Después de la adición de 6.56 partes de acetato sódico anhidro se deja afluir a la solución a 0-5°, bajo enérgica agitación, una solución de 3.54 partes de cloruro de ácido propiólico en 25 partes de acetona dentro de 10 minutos. Al cabo de 1/2 hora la solución es ajustada con carbonato só-



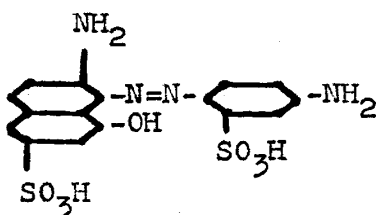
240669

dico al pH 9 y el colorante es precipitado con 50 partes de cloruro potásico y filtrado.

El colorante así obtenido tiñe el algodón en tonos azules.

5. EJEMPLO 14.

8.76 partes del colorante de fórmula



son neutralizadas en 300 partes de agua con carbonato sódico y mezcladas con 6.56 partes de acetato sódico anhidro. Bajo enérgica agitación se adiciona a 0-5° en el transcurso de 5 minutos una solución de cloruro de ácido propiólico en 25 partes de acetona. Al cabo de un breve tiempo el grupo amino apto para reaccionar ha quedado completamente acilado. La solución a continuación es ajustada con carbonato sódico al pH 9 y el colorante es precipitado con 100 partes de cloruro sódico y filtrado.

El colorante así obtenido tiñe el algodón en tonos rojos que tiran a azul.

EJEMPLO 15.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2 son disueltas en 100 partes de agua.

Con esta solución se impregna en el foulard un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de tal manera que el género retenga 75% de su peso en solución de colorante.



16669

5. El género así impregnado es secado, seguidamente impregnado a temperatura ambiente con una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, exprimiendo a 75% de aumento de líquido y vaporizando durante 60 segundos a 100-101°. Entonces es enjuagado, tratado en solución al 0.5% de bicarbonato sódico, enjuagado, enjabonado durante 1/4 de hora en una solución al 0.3% de un producto de lavar exento de iones a temperatura de ebullición, enjuagado y secado.
10. Resulta una coloración roja que tira a azul, fijada a prueba de ebullición. Si en vez de un tejido de algodón se utiliza un tejido de lana celulósica, entonces se obtiene un buen resultado similar.
- EJEMPLO 16.
15. 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 4 y 20 partes de urea son disueltas en 80 partes de agua. Después de la adición de 2 partes de carbonato sódico se impregna con esta solución un tejido de algodón, exprimiendo a 75% de aumento de peso y secando al aire.
20. A continuación el tejido es sometido durante 1 hora a un calor seco de 80-90° en una caja secadora. Se enjuaga, se enjabona hirviendo y se seca. Resulta una coloración violeta rojiza sólida a la humedad.
- EJEMPLO 17.
25. 2 partes del colorante No. 12 de la tabla según el ejemplo 4 son disueltas por ebullición en 100 partes de agua. La solución madre es adicionada a 2900 partes de agua a 20°. Después de la adición de 30 partes de fosfato trisódico y 60 partes de cloruro sódico se introduce 100 partes de algodón, se hace subir la temperatura dentro de 45 minutos a 80°, se
- 30.



240669

adiciona otra vez 60 partes de cloruro sódico y se tiñe aún durante 30 minutos a 90-95°. Entonces la coloración es enjuagada y posteriormente tratada durante 15 minutos a temperatura de ebullición en una solución que contiene 2 g de carbonato sódico y 3 g de jabón por litro de agua. Entonces es otra vez enjuagado en frío y secado.

5.

Se obtiene una coloración roja de muy buena solidez a lavado y luz.

E J E M P L O 18.

10.

Se disuelve 2 partes del colorante obtenible según el ejemplo 1 en 4000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado y se introduce 100 partes de lana bien humectada a 40-50° en el baño tintóreo así obtenido. Entonces se adiciona 2 partes de ácido acético al 40%, se apura dentro de 1/2 hora a ebullición y se tiñe durante 3/4 de hora, hirviendo. Finalmente, la lana es enjuagada con agua fría y secada. La lana ha quedado teñida en tonos amarillos que tiran a verde, de buena solidez a la luz.

15.

E J E M P L O 19.

20.

2 partes del colorante No. 4 de la tabla según el ejemplo 11 son mezcladas con 20 partes de urea, disueltas en 28 partes de agua y amasadas en 40 partes de un espesativo de alginato sódico al 5%. Entonces se adiciona aún 10 partes de una solución al 10% de carbonato sódico.

25.

Con esta tinta de estampación se estampa un tejido de algodón en una máquina de estampación de tela enrollable, se seca y se vaporiza la estampación obtenida durante 8 minutos a 100° en vapor saturado. El tejido estampado entonces es enjuagado a fondo en agua fría y caliente, y secado.



EJEMPLO 20.

240667

5. 2 partes del colorante del ejemplo 2 son mezcladas con 4 partes de urea, siendo disueltas en 100 partes de agua con adición de 2 partes de carbonato sódico. Con esta solución es impregnado un tejido de algodón, siendo exprimido al efecto a 75% de absorción de líquido. Entonces es secado y vaporizado durante 3 minutos a 100°. Entonces es enjuagado, enjabonado a temperatura de ebullición en una solución que contiene 3 partes de un producto de lavar exento de iones por litro, enjuagado y secado. Se obtiene una coloración roja que tira a azul que es muy sólida a luz y lavado.
- 10.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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 y aparatos más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

240669

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 43.522 del 6 de Marzo de 1957, 46.433 del 23 de Mayo de 1957 y 55.448 del 4 de Febrero de 1958, existiendo en todas ellas unidad de invención.

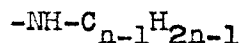
5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes orgánicos, c a r a c t e r i z a d o porque se introduce en colorantes orgánicos hidrosolubles el radical de un ácido carboxílico, alfa,beta-insaturado, enlazado por un grupo -CO-, cuyo ácido carboxílico presenta tres átomos de carbono.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se acila colorantes orgánicos hidrosolubles que además de a lo menos un grupo hidrodisolvente contiene todavía un grupo amino acilable, preferentemente un grupo amino de fórmula

15.



en la que n significa un número entero, con halogenuros, o bien anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos, alfa,beta-insaturados, que presentan tres átomos de carbono.

20.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como colorantes, colorantes de antraquinona o azoicos que contienen un grupo amino acilable y a lo menos un grupo de ácido sulfónico.

25.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utiliza como medio de acilación cloruro o anhídrido de ácido acrílico.

240669



5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utiliza como medio de acilación cloruro de ácido propiólico.

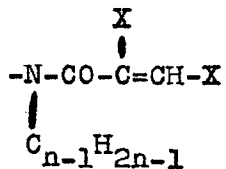
5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utiliza como medio de acilación cloruro de ácido alfa-cloroacrílico.

10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico que contienen un grupo NH₂ libre.

15. 8. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza compuestos metálicos complejos, particularmente compuestos de cobre, cromo, o cobalto de azocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico, cuyos colorantes presentan un grupo NH₂.

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara azocolorantes hidrosolubles por la vía de copulación con empleo de componentes de colorantes, de los cuales a lo menos uno contiene el radical de un ácido carboxílico con 3 átomos de carbono, alifático, alfa,beta-insaturado, enlazado por un grupo -CO-.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se selecciona a lo menos un componente de colorante que presenta un radical de fórmula



25. en la que n significa un número entero, preferentemente, 1, X hidrógeno y la otra X cloro o hidrógeno.



240669

11. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes.

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

5.

Barcelona para Madrid, a 5 de Marzo de 1958

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

J. JAIME ISERN