

• 2 S



243 896

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 COLORANTES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (SUIZA).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos y valiosos colorantes orgánicos, preferentemente a colorantes hidrosolubles que contienen un anillo sultónico, cuyo átomo de oxígeno, por una parte está enlazado con el grupo SO_2 , y por la otra, a un átomo de carbono del anillo alifático o alicíclico.

5. Por anillos sultónicos han de entenderse, ante todo, aquellos cuyos grupos SO_2 están enlazados, por una parte, con un anillo aromático de la molécula de colorante y, por la otra, con un átomo de oxígeno que a su vez está enlazado por una cadena metilénica o etilénica con el mismo anillo aromático.

10.



243 896

- Los colorantes según la invención, además de por lo menos un anillo sultónico de la naturaleza indicada, contienen por lo menos un grupo hidrodisolvente, por ejemplo un grupo sulfonamido eventualmente acilado, un grupo sulfonilo, particularmente un grupo metilsulfonilo o, ventajosamente, por lo menos un grupo hidrodisolvente intensamente ácido, como un grupo carboxilo o sulfónico. También pueden presentar substituyentes ulteriores no hidrodisolventes, como átomos de halógeno, grupos nitro, acilamino, alkilo o alcoxi.
- 5.
10. Los grupos hidrodisolventes y el anillo sultónico pueden estar potestativamente distribuídos en la molécula de colorante, es decir ambos pueden estar presentes en el radical de un solo componente, o un componente de colorante puede presentar por ejemplo un grupo disolvente y otro el anillo sultónico.
- 15.
- Los colorantes según la invención pueden ser preparados, introduciendo anillos sultónicos de la naturaleza indicada, según métodos usuales de por sí, en colorantes de las clases más diversas, por ejemplo en colorantes de antraquinona ácidos, pero ante todo en azocolorantes ácidos, y precisamente, tanto en colorantes mono- y poliazoicos exentos de metal, como que contienen metal. La introducción del anillo sultónico en la molécula de colorante puede tener lugar según métodos conocidos de por sí, antes o después de la preparación del colorante.
- 20.
25. Para esta finalidad se puede transformar, por ejemplo los ácidos sulfónicos de colorantes que presentan un grupo oximetilo o, preferentemente, un grupo formilo, en posición vecina con respecto a un grupo de ácido sulfónico, mediante tratamiento con pentahalogenuros de fósforo, en las correspondientes halogenosultonas.
- 30.



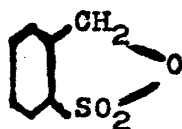
243 896²

Los colorantes según la invención también pueden ser preparados según una modificación del procedimiento dilucidado. Esta modificación, o variante del procedimiento, consiste en introducir el anillo sultónico de la naturaleza indicada

5. no en los colorantes acabados, sino en los componentes de colorante utilizables en la preparación de los colorantes, por ejemplo en componentes de copulación o, preferentemente, en compuestos a utilizar como diazocomponentes, llevando a cabo la preparación del colorante posteriormente en condiciones que el anillo sultónico puede resistir, es decir en medio débilmente ácido hasta ligeramente alcalino.

10.

Así se llega, por ejemplo mediante nitración de la llamada tolilsultona de fórmula



y cuidadosa reducción del cuerpo nítrico obtenido, a una amina valiosa utilizable según el presente procedimiento, la cual presenta un anillo sultónico de la naturaleza indicada y que puede ser copulada, después de efectuada la diazotación, con azocomponentes que contienen grupos de ácido sulfónico o grupos carboxilo, o ser condensada con compuestos de antraquinona que contienen átomos de halógeno aptos para reaccionar, por

15.

20. ejemplo con ácido 4-bromo-1-amino-antraquinon-2-sulfónico.

Los colorantes obtenidos según el presente procedimiento y su modificación son nuevos. Se prestan para el teñido y la estampación de los materiales más diversos, particularmente de materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como

25. celulosa y fibras sintéticas, por ejemplo a base de alcohol

243 896



polivinílico, celulosa regenerada o bien de materiales naturales, por ejemplo lino o, ante todo, algodón. Son apropiados para el teñido según el llamado método tintóreo directo y, asimismo, según el procedimiento de estampación o tintóreo al

5. Foulard, según el cual los colorantes aplicados al género a teñir son fijados mediante tratamiento térmico, por ejemplo por vaporizado en presencia de álcali. Se recomienda utilizar en la fijación de los colorantes sobre los materiales a teñir álcalis bastante fuertes, vg. hidróxidos alcalinos, para producir una fijación más buena; se obtiene buenos resultados ya a valores de pH superiores a 9 y, mejor aún, por encima de 10.

Las coloraciones obtenibles con los colorantes según la invención sobre fibras celulósicas, por regla general se distinguen por la pureza de sus tonos, por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminente solidez al lavado.

15. Los colorantes según la invención que presentan a lo sumo dos grupos de ácido sulfónico, pero preferentemente un solo grupo ácido hidrodisolvente, también se prestan para teñir y estampar materiales textiles que contienen nitrógeno, como cuero, seda y, ante todo, la lana, así como las fibras de superpoliamida o superpoliuretano, de baño ligeramente alcalino.

Las coloraciones obtenidas con tales colorantes sobre la lana presentan una excelente solidez al lavado y abatanado.

25. 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.

30. 8,5 partes de tolilsultona son disueltas a temperatura



243 896

- ambiente en 29 partes de ácido sulfúrico al 93%. En el transcurso de una hora es adicionada a gotas bajo continua agitación a -10° , una mezcla de 3,3 partes de ácido nítrico al 99% y 5,3 partes de ácido sulfúrico al 93%. Se agita el conjunto durante 3 horas a una temperatura de -10 a -5° y durante 3/4 de hora a temperatura ambiente, se vierte sobre hielo y se lava después de la filtración a fondo con agua hasta que el agua de lavado presenta una reacción neutra sobre papel congo, se lava y se seca. Después de la recristalización de benceno-éter de petróleo se obtiene cristales de un amarillo pálido que funde a 160° .
10. 10 partes de la nitrotolilsultona así obtenida, son suspendidas en 130 partes de ácido clorhídrico al 37%. Bajo enfriamiento con hielo el conjunto es agitado y mezclado paulatinamente con 20 partes de estaño granulado, El producto se disuelve transitoriamente y se segrega al cabo de unas 3 a 4 horas como masa cristalina blanca. Se agita aún ulteriormente durante una hora a temperatura ambiente y se filtra. El clorhidrato formado de la aminosultona es recristalizado de agua a $40-45^{\circ}$. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.
15. 22,15 partes de esta aminotolilsultona son disueltas en 600 partes de agua y 31 partes en volumen de ácido clorhídrico al 30% a 40° , enfriadas rápidamente a 0° y diazotadas con 6,9 partes de nitrito sódico. La solución diazoica clara es adicionada bajo agitación a una solución neutra de 25,4 partes de ácido 1-(2',5'-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico en 300 partes de agua a $0-4^{\circ}$. Después de terminada la copulación, la mezcla reaccional es acidulada, mezclada con cloruro sódico y filtrada. El polvo amarillo obtenido, secado al vacío a 30° , tñe el algodón y la lana en tonos
20. 25. 30.



243 896

amarillos sólidos.

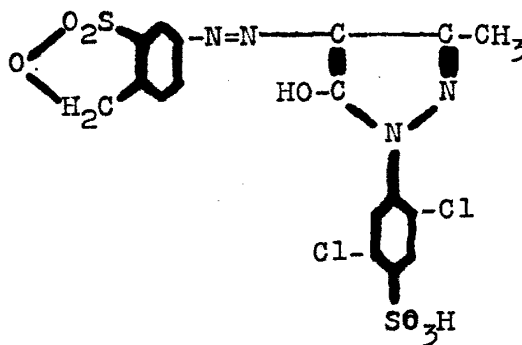
De manera similar, con el empleo del componente de copulación mencionado en la columna I de la tabla siguiente se obtiene colorantes monoazoicos que tiñen el algodón sólidamente en los tonos indicados en la columna II.

5.

| | Componente de copulación I | II |
|---|--|--------------------------|
| 1 | ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico | amarillo |
| 2 | ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfónico | amarillo |
| 3 | ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico | amarillo que tira a rojo |
| 4 | ácido 2-aminonaftalin-3,6-disulfónico | anaranjado |
| 5 | ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico | rojo |

EJEMPLO 2.

2 partes del colorante obtenido con arreglo al ejemplo 1, de fórmula presuntiva





243 896

- son disueltas por ebullición en 100 partes de agua. La solución madre obtenida es adicionada a 2900 partes de agua a 20°. Después de la adición de 60 partes de cloruro sódico se introduce 100 partes de algodón, se aumenta la temperatura dentro
5. de 45 minutos a 80°, se añade 30 partes de hidróxido sódico y otra vez 60 partes de cloruro sódico y se tiñe todavía 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 enjuagado
10. otra vez en frío y secado.

Se obtiene una coloración amarilla de muy buena solidez al lavado y a la luz.

E J E M P L O 3.

15. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 es disuelta en 100 partes de agua y mezclada con 9 partes de urea.

20. Con esta solución se impregna en el Foulard a 80° un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de tal manera que el género retenga el 75% de su peso en solución de colorante.

25. El género así impregnado es secado, seguidamente impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, exprimido a 75% de aumento de líquido y vaporizado durante 60 segundos a 100-101°. Entonces es enjuagado, tratado en solución de bicarbonato sódico al 0,5%, enjuagado, enjabonado durante un cuarto de hora en una solución al 0,3% de un producto de lavar exento de iones a temperatura de ebullición,
30. enjuagado y secado.



.2 S

243 896

Resulta una coloración amarilla 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.

- 5. 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 adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

= . =

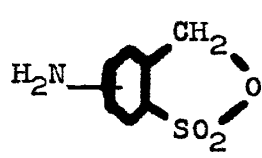


243 896

N O T A

Descrito el invento, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 50.069 del 3 de Septiembre de 1.957 y 62.702 del 8 de agosto de 1.958, existiendo en ellas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes orgánicos, caracterizado porque se introduce en colorantes orgánicos, preferentemente hidrosolubles, un anillo sultónico, cuyo átomo de azufre enlazado por una parte con el grupo SO₂, está enlazado por la otra con un átomo de carbono alifático, o bien alicíclico.
- 10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula en medio débilmente alcalino hasta ligeramente ácido componentes azoicos hidrosolubles con compuestos diazoicos de aminas que contienen un anillo sultónico, cuyo átomo de oxígeno enlazado con el grupo SO₂ está enlazado con un grupo -CH₂-.
- 15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza diazocompuestos de la amina de fórmula



- 20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones



.10.

243 896

2 y 3, caracterizado porque se prepara monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes orgánicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Septiembre de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

10.

p. a.

JAME ISERN MIRALLES

P. P.



tr:jpt
O/m.m.