

AÑO \_\_\_\_\_

Expediente núm. \_\_\_\_\_



244891

# 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

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, de nacionalidad  
entidad inglesa, domiciliado en Imperial Chemical  
House, Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Procedimiento de obtención de nuevos tintes monoazoicos ».

Nº 10759

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

25  
PATENTE DE INVENCION



I.C.I. Case No. D.13178.

244891

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de nuevos tintes monoazoicos".

\*\*\*\*\*

*Solicitante:* **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,**  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

\*\*\*\*\*

Este invento se refiere a nuevos tintes monoazoicos. Se relacionan más especialmente con nuevos tintes monoazoicos de la serie triazínica, especialmente valiosos para la obtención de tonos variables entre el rojo y el anaranjado, en materiales textiles celulósicos,

5.



244891

tonos resistentes al lavado y a los tratamientos de blanqueo.

5. La memoria de la patente británica nº 209.723, describe la fabricación de tintes azoicos, sintetizando tintes que contengan uno o más núcleos cianúricos, (1) uniendo entre sí o con otros componentes adecuados, por reacciones que conduzcan a la formación de tintes azoicos, productos intermedios que contengan uno o más núcleos cianúricos, o (2) uniendo tintes azoicos que
10. contengan grupos adecuados, bien entre sí o a otros complejos, radicales o residuos adecuados, por reacción con el halógeno de haluros cianúricos.

15. En la mencionada memoria, se describe, como intermediario para los tintes, el compuesto moncazoico obtenido acoplando diazo-m-xileno con el producto de condensación de proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico y ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico.

20. En la memoria de la patente británica nº 785.120, se describen tintes moncazoicos para materiales textiles celulósicos, susceptibles de obtenerse acoplando los compuestos diazoicos de ciertos ácidos ortanúlicos, con el producto de condensación de proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico y ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, o un derivado N-alkílico del mismo.

25. Sin embargo, todos los compuestos moncazoicos anteriormente descritos, que se obtienen usando los productos de condensación mencionados en los párrafos anteriores, como componentes de acoplamiento, tienen un defecto técnico serio, dado que resisten poco los tratamientos de blanqueo
30. con soluciones acuosas de hipoclorito.



# 244891

Un objeto de este invento es proporcionar tintes moncazoicos de buena resistencia al lavado, que tengan también buena resistencia a los tratamientos de blanqueo o decoloración con soluciones acuosas de hipoclorito.

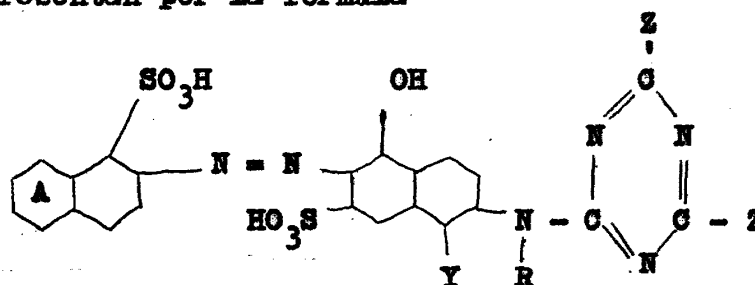
5. Se ha comprobado que ciertos tintes moncazoicos de la serie azonafталénica, son tintes especialmente valiosos para el algodón y otros materiales textiles celulósicos, al aplicarse a estos por los procedimientos descritos en la memoria de la patente británica

10. nº 797.946, o por los procedimientos relacionados que se describen en las patentes españolas núms. 234949 y 234.951. Los nuevos tintes moncazoicos, cuando así se aplican, proporcionan tonos variables desde el naranja al rojo, de sorprendente resistencia al lavado y a los

15. tratamientos de blanqueo o decoloración, empleando soluciones acuosas de hipoclorito.

De acuerdo con este invento, se proporcionan nuevos tintes moncazoicos que, en la forma ácida, se representan por la fórmula

20.

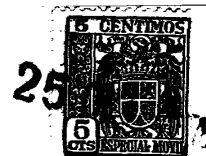


Fórmula I

25.

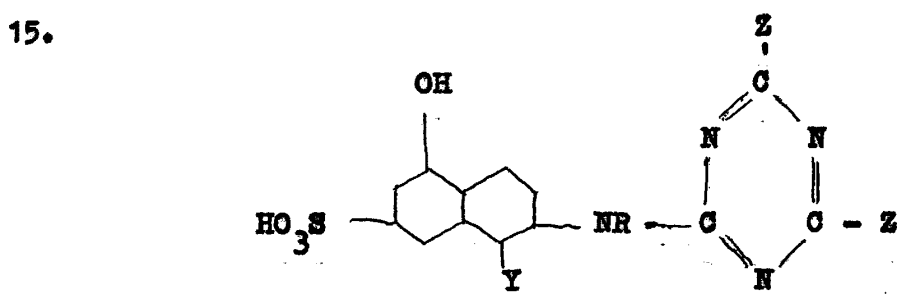
en la que el núcleo naftalénico A puede contener uno o más grupos ácido sulfónico, adicionales; Y representa un átomo de hidrógeno o de cloro, o un grupo ácido sulfónico; R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior, y Z representa cloro o bromo.

30.



5. Como ejemplos de grupos alquílicos representados por R pueden citarse los alquiles secundarios y terciarios, tales como el iso-propilo, el iso-butilo y el t-butilo, pero con preferencia R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo primario de 1 a 4 átomos de carbono, o sea un grupo metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

10. De acuerdo con otra característica de este invento se proporciona un procedimiento para la fabricación de nuevos tintes moncazoicos, que comprende el acoplar ácido 2-naftilamino-1-sulfónico, diazotizado, o un derivado del mismo que contenga uno o más grupos ácido sulfónico adicionales, con un compuesto de la fórmula



20. **Fórmula II**

en la que R, Y y Z tienen los significados antes indicados.

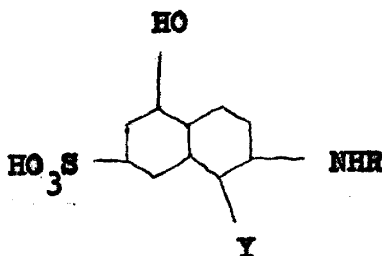
25. Los diazo-componentes adecuados comprenden, por ejemplo, el ácido 2-naftilamino-1-sulfónico, el ácido 2-naftilamino-1:5-disulfónico y, con preferencia, el ácido 2-naftilamino-1:5:7-trisulfónico.

30. Los compuestos de la fórmula II, pueden obtenerse por métodos bien conocidos en esencia, por ejemplo por interacción de un ácido aminonaftol-sulfónico de la



244891

fórmula



5.

Fórmula III

10.

en la que R e Y tienen los significados antes indicados, con por lo menos una proporción molecular de cloruro cianúrico o bromuro cianúrico, en condiciones tales que permanezcan unidos al anillo triazínico dos átomos de halógeno; por ejemplo realizando la interacción a temperatura relativamente baja, corrientemente inferior a 5°C en un medio acuoso, de ligeramente ácido a neutro.

15.

Los ácidos amino-naftel-sulfónicos adecuados, de la fórmula III, comprenden, por ejemplo, el ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, el ácido 2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico, el ácido 2-n-butilamino-5-naftol-1:7-disulfónico, el ácido 2-propilamino-1-cloro-5-naftol-7-sulfónico y el ácido 2-amino-5-naftel-1:7-disulfónico.

20.

Los que contengan grupos N-alkílicos, requieren ocasionalmente una temperatura algo superior a 5°C. para la interacción con el haluro cianúrico.

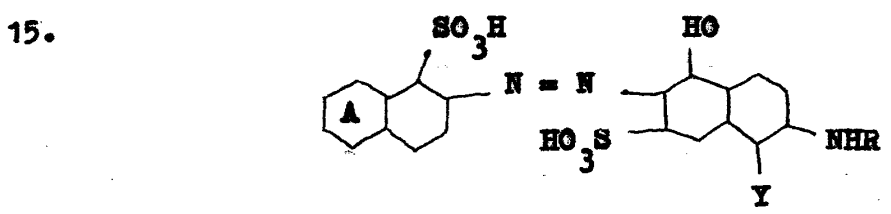
25.

El procedimiento a que este invento se refiere se aplica, con preferencia, en un medio ligeramente ácido o neutro, con objeto de evitar, en cuanto sea posible, la eliminación, por hidrólisis, de los átomos halógenos unidos al anillo triazínico.

244891

5. Análogamente, para evitar la hidrólisis, se prefiere separar los nuevos tintes en condiciones ligeramente ácidas, del medio en el que se han formado, especialmente en presencia de un moderador adecuado, tal como una mezcla de sales ácidas de ácido fosfórico, o una mezcla de un ácido N:N-dialkil-arilamino-sulfónico, y su sal. El producto así obtenido tiene una estabilidad muy superior en conservación.

10. De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento modificado para la fabricación de los nuevos tintes, que comprende la interacción de, por lo menos, una proporción molecular de cloruro o de bromuro cianúrico con un compuesto aminosazoico de la fórmula



Fórmula IV

20. en la que R e Y tienen los significados antes indicados y el núcleo naftalénico A puede contener uno o más grupos ácido sulfónico, adicionales.

25. Los compuestos aminosazoicos de la fórmula IV pueden obtenerse por acoplamiento de un componente diazoico como se indica y utiliza en el procedimiento antes descrito, con un ácido amino-naftol-sulfónico de la fórmula III anterior, en condiciones energicamente alcalinas, o



25 OCT. 1943

244891

con un derivado N-acílico, especialmente el derivado acético, del ácido amino-naftol-sulfónico, en cuyo caso es suficiente emplear condiciones suavemente alcalinas para la etapa de acoplamiento. El grupo N-acílico, ha de separarse, a continuación, del compuesto azoico resultante, por hidrólisis, por ejemplo calentando con hidróxido sódico acuoso diluido.

5.

La condensación del haluro cianúrico con el compuesto amino-azoico de la fórmula IV, se realiza con preferencia en medio acuoso a una temperatura lo más baja posible y, ventajosamente, en presencia de un agente de fijación de ácido, tal como el carbonato sódico o el bicarbonato de sodio, que se añade para mantener el medio de reacción próximo a la neutralidad.

10.

Los nuevos tintes a que este invento se refiere, en la forma de sus sales de metal alcalino, son fácilmente solubles en agua. Resultan especialmente útiles para la coloración de materiales textiles celulésicos, en combinación con un tratamiento con un agente fijador de ácido, por ejemplo por el procedimiento descrito en la memoria de la patente británica nº 797.946, en la que el material textil coloreado o tejido se trata luego con un agente de fijación de ácido o por un procedimiento relacionado en el que se aplica un agente fijador de ácido al material textil, antes del tratamiento con el tinte o durante el mismo.

15.

20.

25.

Los nuevos tintes monoazoicos pueden usarse también para colorear materiales textiles de lana, seda y otras fibras de proteína naturales y fibras artificiales tales como las de ardeína, caseína, poliamida y poliacrilo-

30.



244891

nitrilo modificado, por los métodos corrientemente empleados para el teñido de estos materiales textiles, o sea por tratamiento del material textil con una solución acuosa neutra o débilmente ácida del tinte. Los nuevos tintes monocíclicos, cuando así se aplican, proporcionan tonos que varían del naranja al rojo, dotados de una resistencia sorprendente al lavado y a los tratamientos de blanqueo o decoloración empleando soluciones acuosas de hipoclorito.

5.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los

10.

ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.

15.

Se acopla ácido 2-naftilamino-1:5-disulfónico, diazotizado, con ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, y se disuelve 61,9 partes de la sal trisódica del compuesto aminocíclico obtenido, en 800 partes de agua.

20.

En una mezcla de 400 partes de hielo y 300 partes de agua, se vierte una solución de 18,8 partes de cloruro cianúrico en 140 partes de acetona. A continuación se añade la solución de compuesto aminocíclico, a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla permanezca inferior a 3°C. El pH de la mezcla se conserva entre 6 y 7, por la adición de solución acuosa de carbonato sódico al 10%.

25.

Quando en la mezcla de reacción/<sup>no</sup>se descubre compuesto aminocíclico, se disuelven en 100 partes de agua, 20 partes de una mezcla 1:1,8 de fosfato monocácido de sodio, y fosfato monopotásico, y se añaden a la mezcla que se filtra a continuación. Al producto del filtro se

30.

le añaden 15 partes de la mezcla de fosfato monocácido de



244891

sodio y de fosfato monopotásico, y la mezcla se lava con una gran cantidad de acetona, se filtra de nuevo y se seca a 20°C.

5. El tinte así obtenido se comprueba que contiene 2,17 átomos de cloro hidrolizable,, por cada grupo azoico. Tíñe el material celulósico en tonos naranja-rojizo de buena resistencia a los tratamientos de decoloración, blanqueo y a la luz.

EJEMPLO 2.

10. Se acopla ácido 2-naftilamine-1-sulfónico diazotizado con ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico y se disuelven en 3.200 partes de agua, 61,9 partes de la sal trisódica del compuesto aminoazoico obtenido, y se condensa con cloruro cianúrico, como se describe en el ejemplo 1, excepto que se añaden 8 partes adicionales de cloruro cianúrico a la mezcla, al cabo de 6 horas.

15. El tinte así obtenido, contiene 2 átomos de cloro hidrolizable por cada grupo azoico. Tíñe los materiales celulósicos en tonos naranja-rojizo, de muy buena resistencia a los tratamientos de decoloración, al lavado y a la luz.

EJEMPLO 3.

20. Se acopla ácido 2-naftilamino-1:5-disulfónico, diazotizado, con ácido 2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico, en condiciones alcalinas, y se disuelven 63,3 partes de la sal trisódica del compuesto monoazoico resultante obtenido, en 1.000 partes de agua, y se condensa con 19 partes de cloruro cianúrico, como se describe en el ejemplo 1.

25. El tinte así obtenido contiene 2 átomos de

30.



244891

cloro hidrolizable, por cada grupo azoico. Tíñe los materiales celulósicos en tonos naranja-rojizo brillante de buena resistencia al lavado severo y al blanqueo o decoloración.

5. EJEMPLO 4.

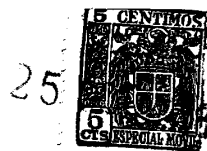
Se acopla ácido 2-naftilamino-1:5-disulfónico, diazotizado, con ácido 2-amino-5-naftel-1:7-disulfónico, en condiciones alcalinas, y 72,1 partes de la sal tetrasódica del compuesto aminoazoico obtenido, se disuelven en 4.400 partes de agua y se condensa con 19 partes de cloruro cianúrico, como se describe en el ejemplo 1.

El tinte así obtenido contiene 1,88 átomos de cloro hidrolizable, por cada grupo azoico presente. Tíñe los materiales celulósicos en tonos naranja-rojizo, de muy buena resistencia a los tratamientos de lavado y de decoloración.

EJEMPLO 5.

Se acopla ácido 2-naftilamino-1:5:7-trisulfónico, diazotizado, con ácido 2-amino-5-naftel-7-sulfónico, y 72,1 partes de la sal tetrasódica del compuesto aminoazoico obtenido, se disuelven en 1.200 partes de agua.

En una mezcla de 400 partes de hielo y 40<sup>0</sup> partes de agua, se vierte una solución de 18,8 partes de cloruro cianúrico en 140 partes de acetona. A continuación se añade la solución del compuesto aminoazoico, a un ritmo tal que la temperatura de la mezcla permanezca inferior a 3°C. El pH de la solución se mantiene entre 6 y 7, por adición de solución acuosa de carbonato sódico al 10%.



244891

5. Cuando en la mezcla de reacción no puede descubrirse compuesto aminazoico sin alterar, se disuelven en 100 partes de agua, y se añaden a aquella, 24 partes de una mezcla de ácido N:N-dietilmetanílico y su sal sódica, que al disolverse en agua proporcione una solución de pH 6,5. La mezcla se filtra, y la torta del filtro se lava perfectamente con acetona. A la torta se le añaden 12 partes de una mezcla de ácido N-N-dietilmetanílico y su sal sódica, que al disolverse en agua produzca una solución de pH 6,5, y luego se seca a 20°C.
- 10.

15. El tinte así obtenido se comprueba que contiene 1,89 átomos de cloro hidrolizable por cada grupo azoico. Tíñe los materiales celulósicos en tonos naranja, de muy buena resistencia a los tratamientos de decoloración y lavado, y a la luz.

N O T A

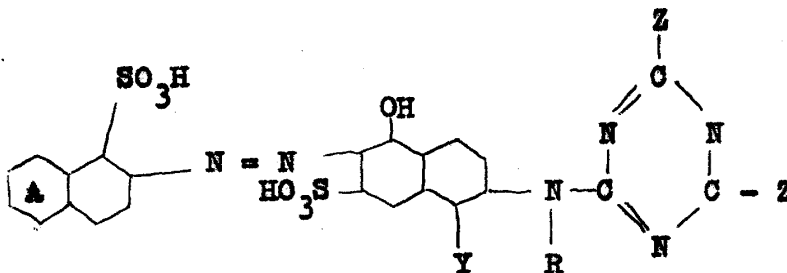
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 30 de octubre de 1957, nº 33.839, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de nuevos tintes menazoicos"; caracterizándose por lo siguiente:
- 30.



244891

12.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes moncazoicos, caracterizado porque éstos, en la forma ácida, están representados por la fórmula

5.



10.

en la que el núcleo naftalénico A puede contener uno o más grupos ácido sulfónico adicionales; Y representa un átomo de hidrógeno o de cloro, o un grupo ácido sulfónico; R, representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior, y Z representa cloro o bromo.

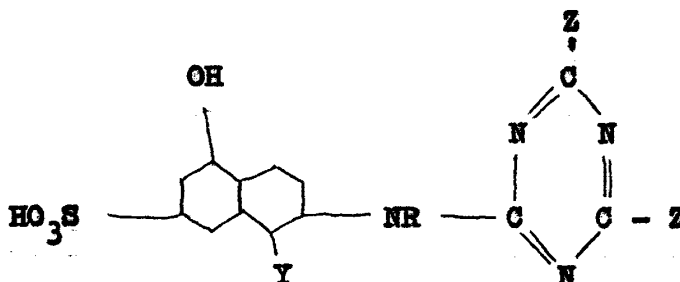
15.

2a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1a, caracterizado porque el radical naftilo A es un radical 1:5:7-trisulfo-2-naftilo.

20.

3a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1a, caracterizado por comprender el acoplar ácido 2-naftilamino-1-sulfónico, diazotizado, o un derivado del mismo, que contenga uno a más grupos ácido sulfónico, adicionales, con un compuesto de la fórmula

25.

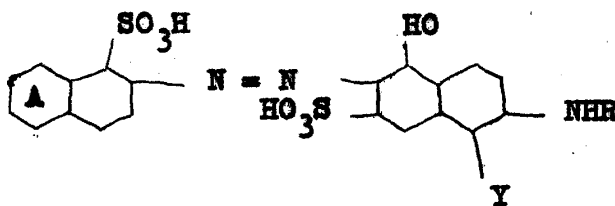




244891

en la que R, Y y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª.

5. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado por una modificación que comprende el hacer actuar entre sí, por lo menos, una proporción molecular de cloruro cianúrico o de bromuro cianúrico, con un compuesto aminocíclico de la fórmula



10. en la que R e Y tienen los significados que se indican en la reivindicación 1, y el núcleo naftalénico A puede contener uno o más grupos ácido sulfónico, adicionales.

15. 5ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes monocíclicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 OCT. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ GIL Y MODEI  
PP