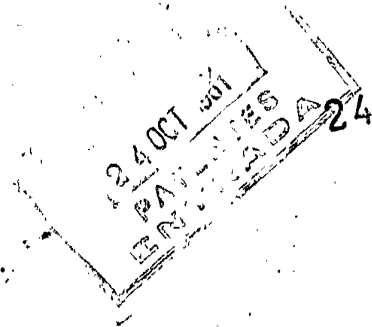


CASE 4642/E



271472

271472

PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES  
DISAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANO-  
NYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

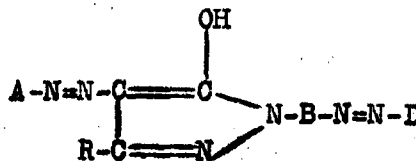
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes dis-  
azoicos, exentos de grupos acidosulfónicos y sulfonamidos,  
de la fórmula

5.

(1)



en la que

A y B significan radicales bencénicos,

10.

D significa el radical de un componente azo.



2714

2' 00

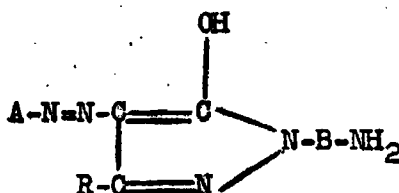
de la serie bencénica y

R significa un sustituyente.

Se llega a los nuevos compuestos si se copula el compuesto diazoico de un colorante aminoazoico exento de grupos acidosulfónicos y sulfonamidos, de la fórmula

5.

(2).



10.

en la que A, B y R tienen el significado ya expresado, con un oxibenceno exento de grupos acidosulfónicos y sulfonamidos.

Los colorantes aminoazoicos de la fórmula (2)

15.

pueden obtenerse por copulación de un aminobenceno diazocado con una 1-aminofenil-pirazolona-5 o una 1-nitrofenil- o 1-acilaminofenilpirazolona-5 y ulterior reducción del grupo nitro o disociación del grupo acilo. El aminobenceno que sirve de componente diazo puede estar substituído también en el radical

20.

bencénico, para mayor conveniencia por substituyentes no ionizables, verbigracia por grupos alquilo, en particular grupos metilo o etilo, grupos alquilo substituídos, como los grupos trifluorometilo, o grupos acilo, verbigracia los grupos acetilo; grupos alcoxi, en particular grupos metoxi, etoxi o

25.

cianetoxi; átomos de halógeno, como los átomos de cloro o bromo; grupos de ácido carboxílico degradado, como los grupos carboxialquilo, en particular los grupos carboximetoxi; grupos de amida de ácido carboxílico o grupos ciano, grupos tiociano, grupos nitro, grupos acilamino alifáticos y grupos al-

30.

quilsulfónicos, por ejemplo grupos metilsulfónicos.



2714

Especial interés tienen los componentes diazo que contienen en posición orto respecto al grupo amino un sustituyente electronegativo, en particular un átomo de halógeno o un grupo nitro, ciano o de éster carboxílico, por ejemplo un grupo carbalcoxi.

5.

Como ejemplos de componentes diazo cabe mencionar las aminas siguientes:

- 1-amino-2- o -4-metilbenceno,
- 1-amino-2- o -4-clorobenceno,
- 10. - 1-amino-2- o -4-cianobenceno,
- 1-amino-2- o -4-metilsulfonilbenceno,
- éster metílico del ácido 1-aminobencen-2- o -4-carboxílico,
- éster oxietílico del ácido 1-aminobencen-2-carboxílico,
- 1-amino-2-metoxibenceno,
- 15. - éster metoxietílico del ácido 1-aminobencen-2-carboxílico,
- 1-amino-2-nitro-benceno,
- 1-amino-2,4- o -2,5-diclorobenceno,
- 1-amino-2-cloro-4-metilbenceno y
- 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno.

20.

En concepto de aminofenilpirazolonas entran en consideración de preferencia las 1-aminofenil-3-alquil-(y en particular metil)-pirazolonas. Contienen convenientemente el grupo amino en posición 3ª e 4ª. La diazotización de los colorantes aminoazoicos de la fórmula (2) puede llevarse a cabo

25.

por los métodos usuales, ya de sí conocidos, por ejemplo con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico. Los compuestos diazomonoazoicos así obtenibles se copulan, de acuerdo con este procedimiento, en medio alcalino, por ejemplo en medio alcalinizado con carbonato alcalino, con los componentes, finales, eventualmente con adición de agentes favorecedores

30.

de la copulación, como la piridina o la picolina.



En concepto de componentes finales cabe mencionar en particular los oxibencenos que se copulan en posición para respecto al grupo oxi. Como componentes azo merecen mencionarse en primer lugar el fenol y luego también los fenoles substituídos, en particular los que presentan un átomo de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxi inferiores, en cuyo caso la posición para ha de estar, de preferencia, libre de substituyentes. Como ejemplos puede señalarse: el 1-oxi-2- o -3-metilbenceno, el 1-oxi-2-clorobenceno, el 1-oxi-2- o -3-metoxibenceno, el 1-oxi-2- o -3-etoxibenceno y el 1-oxi-2,5- o -3,5-dimetilbenceno.

Los nuevos colorantes disazoicos se prestan admirablemente, en particular después de adecuada conversión en pasta, que puede estar combinada con una reprecipitación, por ejemplo en ácido sulfúrico, para teñir y estampar material de fibra hidrófobo, por ejemplo a base de ésteres y éteres de celulosa, superpoliamidas y superpoliuretanos, cloruro de polivinilo y en particular fibras de poliésteres por ejemplo de tetratalatos de polietileno. Sobre estos materiales se obtienen, por los métodos tintóreos usuales, por ejemplo en un baño tintéreo que contenga una dispersión del colorante y, para mayor conveniencia, un agente dispersante, a temperaturas cercanas a los 100°, eventualmente con adición de un agente imbibidor, como el o-oxidifenilo, o a temperaturas superiores a los 100° con sobrepresión, tinturas amarillas intensas y puras, que se distinguen por una solidez sumamente buena frente a la luz y a la sublimación.

Una ventaja especial de los colorantes obtenidos según este procedimiento consiste en que con ellos se puede teñir en baño alcalino a pesar del grupo oxi enólico. Esto



24 00

24 4 12

- los hace especialmente apropiados para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", en el que el tejido que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que
5. contiene convenientemente de 1 a 50 % de urea y un espesante, en particular el alginato sódico, y luego se exprime como de ordinario. Es conveniente exprimir de modo que el género impregnado retenga del 50 al 100 % de su peso inicial en líquido colorante.
10. Para la fijación del colorante, el género así impregnado, para mayor conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente, se calienta a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo entre 180 y 210°.
- Particular interés presenta el mencionado procedimiento de termofijación para teñir géneros mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en particular algodón. En ese caso el líquido de impregnación contiene, además de los colorantes que se han de emplear según el invento, otros
15. colorantes apropiados para teñir el algodón, por ejemplo colorantes de tina, o en particular colorantes de los llamados
20. "reactivos", o sea colorantes fijables a las fibras de celulosa con formación de un enlace químico, así por ejemplo colorantes que contienen un radical clorotriazínico o clorodiazínico. En este último caso resulta conveniente añadir al
25. líquido de fulardeo un agente fijador de ácido, por ejemplo un carbonato o fosfato alcalino o un borato o perborato alcalino, o sus mezclas. Cuando se emplean colorantes de tina es necesario un tratamiento del género fulardeado, después del
- tratamiento térmico, con una solución alcalinoacuosa de un agente reductor de los colorantes en la tintorería de tina.



2714

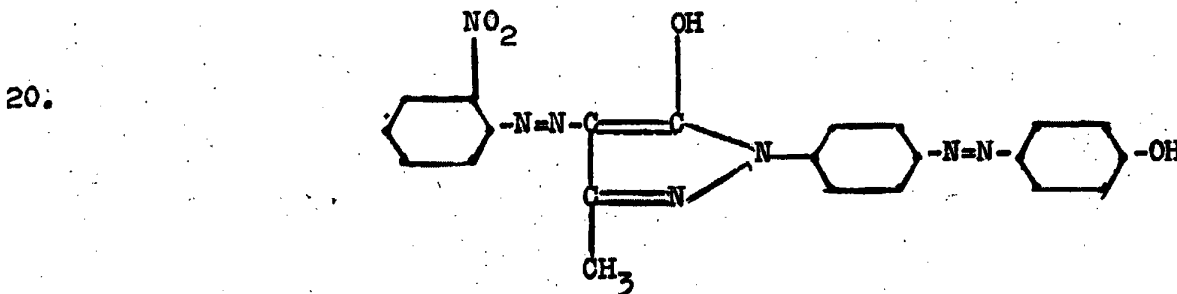
24 00

En los Ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

5. EJEMPLO 1

- 10. 13,8 partes de 1-amino-2-nitrobenceno se diazoan de la manera ordinaria y se copulan en solución alcalina de carbonato sódico con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metilpirazolona-(5). Se separa el colorante aminomonoazoico originado, se le vuelve a diazoar y se le purifica a temperatura de 5 a 10<sup>o</sup> con una solución de 9,4 partes de oxibenceno en 100 partes de agua, 10 partes de solución de hidróxido sódico al 30% y 20 partes de carbonato sódico. Con esto se produce una copulación inmediata al colorante disazoico. Se separa éste por filtración, se le lava con agua hasta reacción neutra y se le seca.

El nuevo colorante insoluble en agua,



- 25. es un polvo amarillo, que en dispersión fina tiñe las fibras de poliamida con matices amarillos de excelente solidez a la luz. Pero el nuevo colorante es sobre todo apto para teñir las fibras de poliéster, tanto en baño tintóreo de alta tem-



240

271472

mación.

Si en lugar de 1-(4'-aminofenil)-3-metilpirazolona-(5) se emplea como componente medio 1-(3'-aminofenil)-3-metilpirazolona-(5), se obtiene un colorante de las mismas excelentes propiedades.

5.

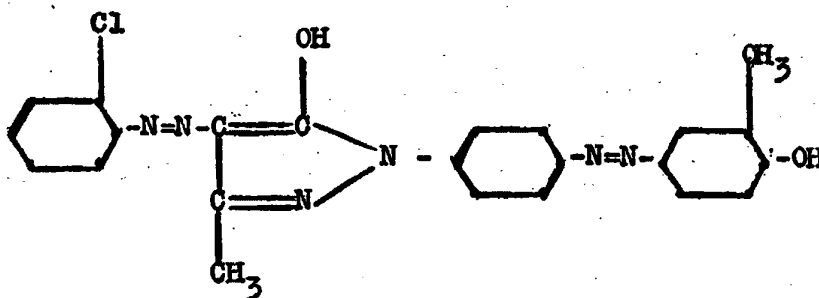
E J E M P L O 2

12,75 partes de 1-amino-2-clorobenceno se diazoan y se copulan con una solución alcalinizada con acetato sódico de 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metilpirazolona-(5). Se aísla el colorante aminomonocazoico originado, se le vuelve a diazoar y se le purifica a temperatura de 5 a 10° con una solución, alcalinizada con carbonato sódico, de 10,8 partes de 2-oxitolueno. Con ello se produce copulación inmediata al colorante disazoico. Se separa éste, se le lava con agua hasta reacción neutra y se le seca.

15.

El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula

20.



25.

es un polvo amarillo que en dispersión fina tinte las fibras de poliamida con matices amarillos solidos a la luz. Pero el nuevo colorante es sobre todo apto para colorear las fibras de poliéster en baño tintóreo de alta temperatura, tanto de ácido acético (Ejemplo 4) como alcalino (Ejemplo 5), con matices amarillos que tiran al rojo, de buena solidez a la luz y de muy buena solidez a la sublimación.

30.



271472 2400

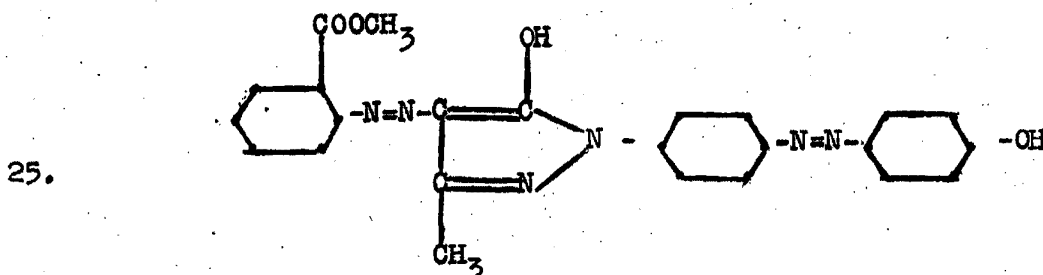
Se llega también a colorantes dotados de las mismas excelentes propiedades si, en lugar de emplear como componente final 2-oxitolueno, se emplea oxibenceno, 3- o 4-oxitolueno o 2- o 3-metoxi-1-oxibenceno.

5. Si en lugar de 1-amino-2-clorobenceno se emplea como componente inicial 1-amino-2,4-diclorobenceno, 1-amino-2,5-diclorobenceno o 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno, se obtienen colorantes dotados de las mismas excelentes propiedades.

10. EJEMPLO 3

15,1 partes de éster metílico del ácido 2-amino-benzoico se diazoan de manera ordinaria y se copulan a temperatura de 5 a 10°, en solución alcalinizada con carbonato sódico, con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metilpirazolona-15. (5). Se separa el colorante aminomonoazoico originado, se le vuelve a diazoar y se le purifica a temperatura de 5 a 10° con una solución, alcalinizada con carbonato sódico, de 9,4 partes de oxibenceno. Con él se produce copulación inmediata al colorante disazoico. Se separa éste por filtración, se le 20. lava con agua hasta reacción neutra y se seca.

El nuevo colorante insoluble en agua, de la fórmula



es un polvo amarillo que en dispersión fina tinte las fibras de poliamida con matices amarillos sólidos a la luz. Pero el 30. nuevo colorante es sobre todo apto para colorear las fibras



271472<sup>24 00</sup>

de poliéster en baño tintóreo de alta temperatura, tanto de ácido acético como alcalino, con matices amarillos de buena solidez a la luz y muy buena solidez a la sublimación.

5. Si como componente inicial se emplea, en vez del éster metílico de ácido 2-aminobenzoico, éster beta-oxietílico del ácido 2-aminobenzoico o éster beta-metoxietílico del ácido 2-aminobenzoico, se obtienen colorantes dotados de las mismas excelentes propiedades.

E J E M P L O 4

10. 1 parte del colorante según el Ejemplo 2 se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.

15. Este preparado colorante se mezcla por agitación con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de una solución al 40 % de ácido acético. Por dilución con agua se prepara con ello un baño tintóreo de 4000 partes.

20. En este baño se introducen a 50° 100 partes de un material de fibra de poliéster, purificado; se aumenta la temperatura hasta 120-130° en el curso de media hora y se tife a dicha temperatura durante una hora en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura amarilla brillante, intensa, de buena solidez a la luz y muy buena solidez a la sublimación.

E J E M P L O 5

25. 1 parte del colorante según el Ejemplo 2 se muele en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de lejía residual de celulosa sulfítica y se seca.

30. Este preparado colorante se mezcla por agitación



240

con 40 partes de una solución acuosa al 10% de un producto de condensación de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de fosfato trisódico. Por dilución con agua se prepara con ello un baño tintóreo de 4000 partes.

5.

En este baño se introducen a 50° 100 partes de un material de fibra de poliéster, purificado; se tinte en el recipiente cerrado, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tinte durante una hora a dicha temperatura en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura amarilla brillante, intensa, que corresponde exactamente a la del Ejemplo 4 en intensidad, matiz y en todas las propiedades de solidez.

10.

Se obtiene una tintura semejante si se fulardea o estampa en un tejido de poliéster con una dispersión concentrada del colorante en presencia de un espesante, como por ejemplo un alginato, y eventualmente se fija a la fibra por calentamiento breve a 220° aproximadamente después de un secado intermedio (procedimiento Thermosol).

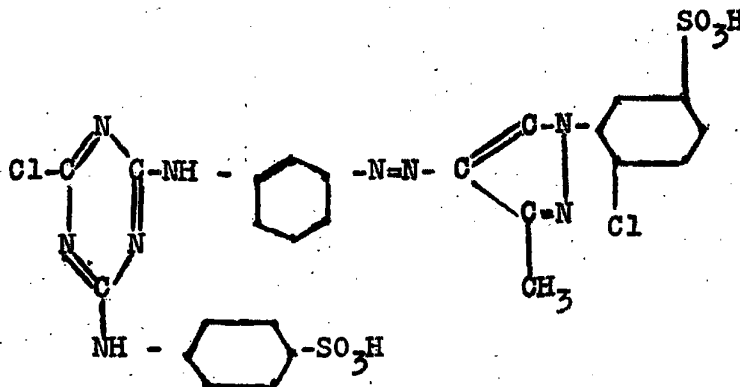
15.

20.

EJEMPLO 6

En 400 partes de agua se disuelven 200 partes de urea y 20 partes del colorante de la fórmula

25.





mediante ebullición. A esta solución se vierten 100 partes de una dispersión acuosa que contiene 30 partes del colorante según el Ejemplo 2 y 2 partes de la sal sódica del ácido disobutílnaftalinsulfónico; se mezcla bien durante algunos minutos en el agitador rápido y al mismo tiempo se añaden 100 partes de una solución al 20 % de carbonato sódico y 400 partes de una solución al 50% de alginato sódico.

Con la solución de impregnación así obtenida se fulardea a temperatura de 50 a 60° un tejido mixto de 35 partes de algodón y 65 partes de fibra de tereftalato de polietileno, haciendo que el género impregnado retenga del 65 al 70% de su peso inicial en solución de colorante: se seca, y a continuación se somete el género durante un minuto a un tratamiento térmico a temperatura de 200 a 210°.

A continuación se lava durante 20 minutos, a temperatura de ebullición, en una solución que contiene 2 g/l de un detergente desionizado y 2 g/l de carbonato sódico calcinado, se aclara y se seca. Se obtiene una tintura amarilla pura, de muy buenas propiedades de solidez.



240

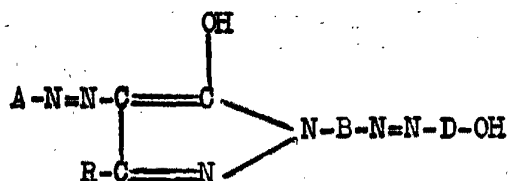
N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas N° 11946/60 de fecha 25 de Octubre de 1960 y N° de fecha 4 de Octubre de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos, exentos de grupos de ácidosulfónico y grupos sulfonamidos y que corresponden a la fórmula

10.

(1)



en la que

15.

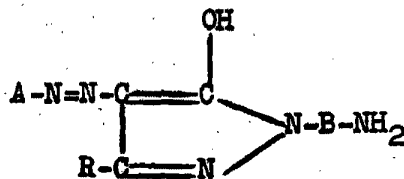
A, B y D significan radicales bencénicos y

R significa un sustituyente,

caracterizado por el hecho de que se copula con un oxibenceno el compuesto diazoico de un colorante aminoazoico exento de grupos acidosulfónicos y sulfonamidos, de la fórmula

20.

(2)



25.

en la que A, B y R tienen el significado ya expresado.

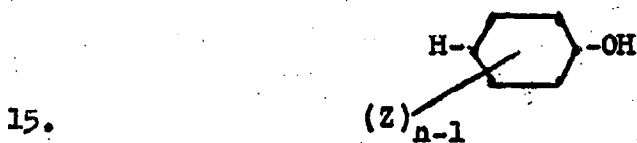
2. Procedimiento en conformidad con lo definido en



la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se parte de los componentes diazoicos de la fórmula (2) en que R significa un grupo alquilo, y en particular un grupo metilo.

5. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente azoico se emplea un oxibenceno que se copula en posición para respecto al grupo oxi.

10. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente azoico se emplea un oxibenceno de la fórmula



en la que

20. Z significa un átomo de halogeno, un grupo de alquilo inferior o un grupo de alcoxi inferior y n significa 1 a 3.

25. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de componente diazoico se emplea un colorante aminoazoico de la fórmula (2) en que A contiene en posición orto respecto al grupo azo un átomo de halógeno, un grupo nitró, un grupo ciano o un grupo de éster carboxílico.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos.



24 00

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 de Octubre de 1.961

5.

GIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.