

16 M



277394

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES REACTIVOS"
a favor de la firma italiana Aziende Colori Nazionali Affini
ACNA S.p.A., domiciliada en MILAN (Italia),

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a una nueva clase de colorantes reactivos, es decir, de colorantes aptos para formar enlaces químicos con la fibra durante la operación tintórea y, por consiguiente, para dar tinturas que son particularmente estables a los tratamientos húmedos.

Se conocen ya varias clases de colorantes que contienen grupos reactivos como antes se ha definido.

En particular, se conocen colorantes que comprenden uno de los siguientes grupos reactivos: grupo mono-

277394

16 MAY.



clorotriazínico, diclorotriazínico, dicloropirimidínico, beta-cloropropionamídico y vinilsulfónico.

Las condiciones para aplicar dichos colorantes varían de un caso a otro, a causa de la reactividad de los grupos que están presentes.

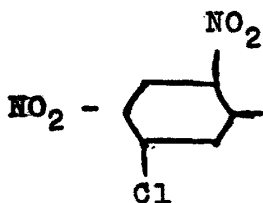
5.

La peticionaria ha descubierto ahora una nueva clase de colorantes reactivos que es completamente distinta de las que se conocían antes y que se caracteriza por la presencia, como grupo reactivo, de un radical fenilo que contiene por lo menos un átomo de halógeno activo (de preferencia, cloro y/o bromo) y uno o más substituyentes nucleófilos (de preferencia = NO_2 y/o $-\text{SO}_3\text{H}$).

10.

Resultados particularmente interesantes se han logrado introduciendo el radical

15.



20.

en la estructura de un colorante.

Dicho radical vuelve los colorantes particularmente aptos para teñir las fibras celulósicas cuyos grupos hidroxilo reaccionan con el átomo de halógeno activo.

25.

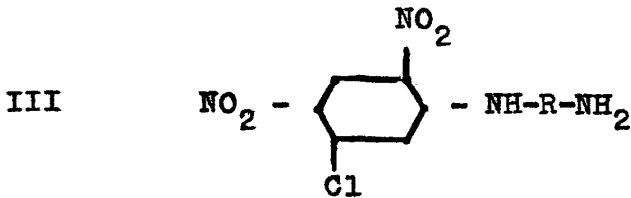
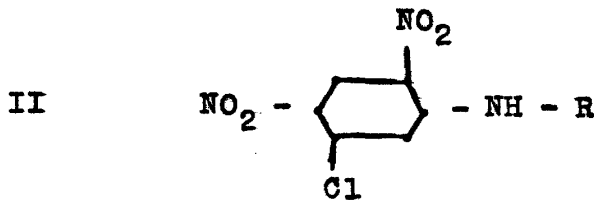
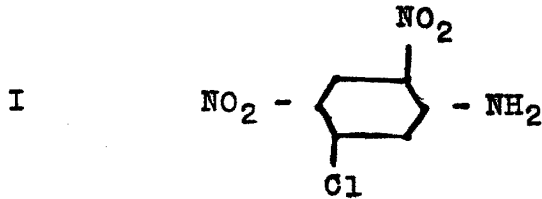
Los colorantes según este invento se preparan haciendo reaccionar un derivado bencénico apropiado con amoníaco, con aminas aromáticas que contengan grupos carboxilo o sulfónicos o con diaminas aromáticas.



277394

Más particularmente, los productos obtenidos a partir del 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno tienen la estructura siguiente:

5.



25.

en que R es un radical arilo o diarilo, simple o substituído, que de preferencia contiene grupos carboxilo y/o sulfónicos, tales como el radical de los ácidos de G, R, H y J.

30.

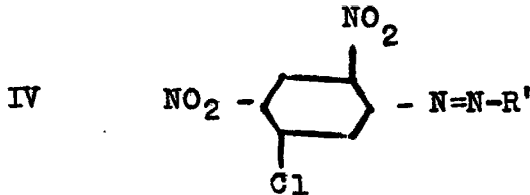
Los productos I y III, por diazoación y sucesiva copulación con los agentes copulantes generalmente empleados, en algunos casos provistos de grupos solubilizantes, dan



277394

respectivamente los colorantes siguientes:

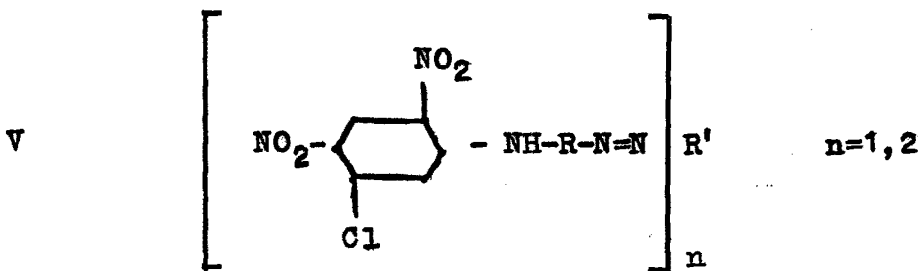
5.



10.

en que R' es el radical del agente copulador amino o fenólico; y

15.



20.

25.

en que R tiene el significado expresado antes, mientras que para n=1, R' es el radical del agente copulador amínico o fenólico, que puede contener sustituyentes, como por ejemplo NO₂, SO₃H y Cl, y puede contener o no grupos solubilizantes; R' puede ser también un radical pirazólico simple o sustituido.

30.

Si R y R' contienen grupos -OH en la posición orto respecto al grupo diazoico, puede realizarse metalización entre dichos dos grupos -OH.

277394

16

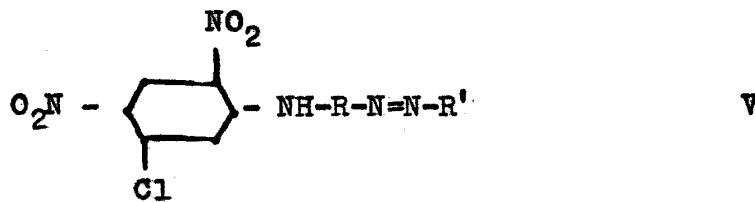


En el caso de que R' contenga un grupo amino que a su vez pueda diazozarse o copularse, puede obtenerse también una estructura poliazoica de muy buenas características tintóreas.

5. Cuando n=2, R' es benzidina substituída o insubstituída.

Además, haciendo reaccionar compuestos de la fórmula

10.

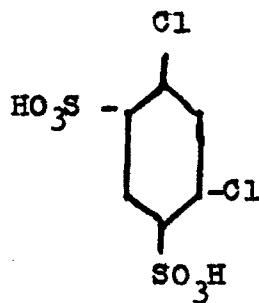


15.

en que R y R' tienen el significado expresado antes, con

el compuesto

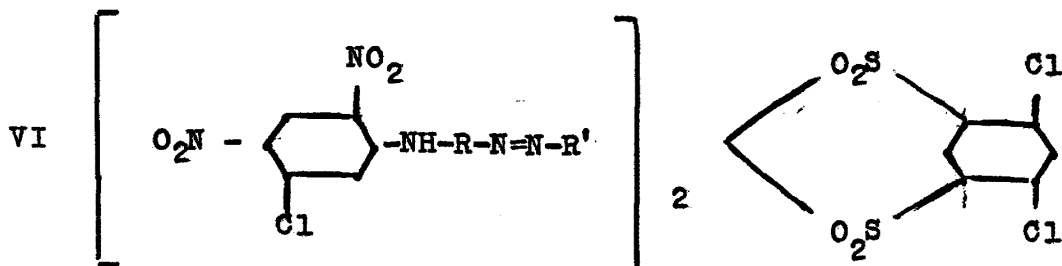
20.



25.

se obtienen colorantes dotados de la estructura siguiente:

30.



16 MAY



277394

Alternativamente, los colorantes de este invento pueden prepararse haciendo reaccionar un derivado bencénico apropiado, que contenga substituyentes como los definidos antes, junto con colorantes azoicos que contengan un grupo amino libre.

5.

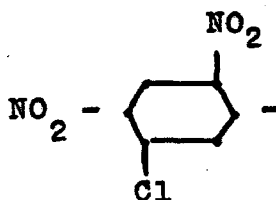
En resumen, este invento comprende los colorantes que contienen como grupos reactivos un radical fenilo que contiene por lo menos un átomo de halógeno (de preferencia, cloro y/o bromo) y uno o más substituyentes nucleófilos (de preferencia $-NO_2$ y/o $-SO_3H$) y más particularmente los colorantes comprendidos en las fórmulas II, IV, V y VI, así como los colorantes poliazoicos preparados a partir de las estructuras a que se refieren las fórmulas IV y V.

10.

Todos estos colorantes se caracterizan por la presencia del radical reactivo

15.

20.



25.

que los hace aptos para ligarse químicamente a las fibras tratadas y particularmente a las fibras celulósicas.

La operación tintórea con ayuda de dichos colorantes se efectúa de preferencia a pH 10-11 y da tonalidades muy sólidas a la humedad.



277394

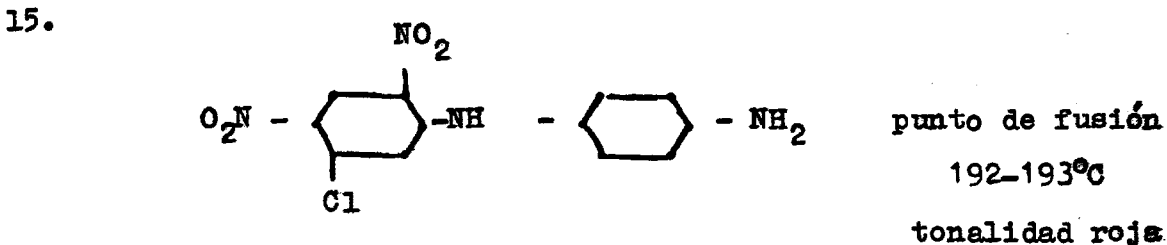
Los ejemplos que siguen ilustran este invento, pero sin limitarlo, tanto por lo que se refiere al producto como a las operaciones tintóreas.

EJEMPLO 1.

5. 1 mol de 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno se hace reaccionar en solución alcohólica junto con 1 mol de p-fenilendiamina.

10. Después de breve tiempo de ebullición de la mezcla, se obtiene un precipitado cristalino, que se purifica por cristalización, por ejemplo en clorobenceno.

El producto así obtenido muestra la estructura siguiente:



20. 1 mol del producto antes mencionado, obtenido de la condensación del 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno con la p-fenilendiamina, se cuece con 3 moles de ácido clorhídrico diluido.

25. A la suspensión amarilla así obtenida se añade a temperatura ambiente una solución acuosa de nitrito sódico.

30. La sal diazónica, después de que el exceso de nitrito se ha destruido con urea, se añade despacio a una solución



277394

alcalina (pH 8-9) de 1 mol de ácido Schäffer.

Se prosigue la agitación durante 3 a 4 horas a temperatura ambiente o de 30 a 40°C, añadiendo de vez en cuando NaCl para favorecer la floculación.

5. El precipitado se filtra y se lava con agua.

Se obtiene un colorante reactivo que es apto para teñir el algodón con una tonalidad rojo brillante, sólida al lavado.

10. Después de hervirla durante varias horas con una solución de jabón, la tintura no pierde su intensidad.

EJEMPLO 2.

Se procede como en el ejemplo 1, pero copulando con el ácido R.

15. Se obtiene un colorante reactivo que tinte el algodón con una tonalidad roja sólida al lavado.

EJEMPLO 3.

Se procede como en el ejemplo 1, pero copulando con el ácido G.

20. Se obtiene un colorante reactivo que tinte el algodón con una tonalidad rojo vinosa, sólida al lavado.

EJEMPLO 4.

25. Procediendo como en el ejemplo 1, pero copulando con el ácido H, el colorante reactivo obtenido tinte el algodón con una tonalidad violada oscura, sólida al lavado.

EJEMPLO 5.

Se procede como en el ejemplo 1, pero el agente copulante es el ácido J.



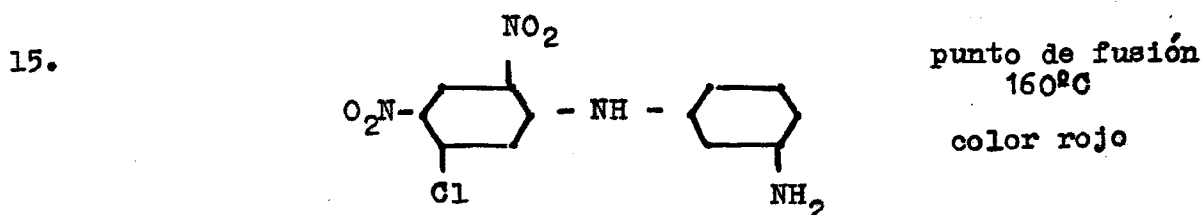
2773946 NA

Se obtiene un colorante reactivo que tinte el algodón con tonalidad roja sólida al lavado.

EJEMPLO 6.

5. 1 mol de 1,3-dicloro-4,6-dinitro-benceno se hace reaccionar en una solución alcohólica con 1 mol de m-fenilendiamina.

10. Se hierve la mezcla durante breve tiempo y se obtiene un precipitado cristalino que se purifica por cristalización. El producto así obtenido tiene la estructura siguiente:



20. 1 mol de dicho producto se trata con 3 a 4 moles de ácido clorhídrico diluido y la suspensión así obtenida se mezcla a temperatura ambiente con una solución acuosa de

25. nitrito sódico.

La sal diazónica, después de destruir con urea el exceso de nitrito, se añade despacio a una solución alcalina (pH 8-9) que contiene 1 mol de ácido Schäffer.



Se prolonga la agitación durante 3 a 4 horas a temperatura ambiente o de 30 a 40°C, salificando al mismo tiempo con NaCl para favorecer la floculación. El precipitado se filtra y se lava.

5. La coagulación con el ácido R, el ácido H y el ácido J se efectúa de manera completamente igual.

10. Se obtienen colorantes reactivos que tifican el algodón con tonalidades correspondientes a las obtenidas empleando p-fenilendiamina, pero que tienen una intensidad ligeramente menor.

EJEMPLO 7.

15. Procediendo como en el ejemplo 1, se prepara un colorante derivado del producto de la reacción entre la benzidina y el 1,3-dicloro-4,6-dinitro-benceno (dicho producto de condensación tiene tonalidad roja y un punto de fusión de 300°C aproximadamente).

El colorante así obtenido tifica el algodón con un tono violado sólido.

EJEMPLO 8.

20. La solución del compuesto azoico obtenido copulando el diazo de la p-nitro-anilina con el ácido H en un medio ácido, se trata con el diazo del producto de condensación obtenido a partir del 1,3-dicloro-4,6-dinitro-benceno y la p-fenilendiamina (preparado según el ejemplo 1).

25. Se actúa en medio alcalino, agitando durante 8 a 12 horas a temperatura ambiente.

La mezcla se salifica con sulfato amónico. Se obtiene un compuesto bis-azoico que tifica el algodón con tonalidades azul verdosas sólidas al lavado.



277394

EJEMPLO 9.

1 mol del derivado p-fenilendiamino del 1,3-dicloro-4,6-dinitro-benceno se añade en pequeñas fracciones al ácido nitrosilsulfúrico.

5. Se obtiene una pasta de color pardo, que se vierte sobre hielo.

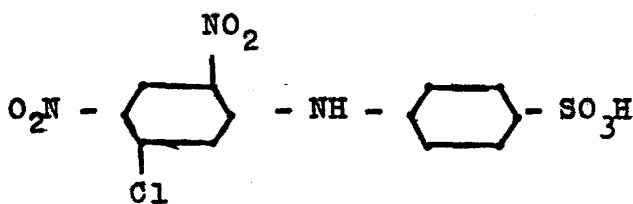
Se obtiene así una solución diazo que se copula según el procedimiento descrito en los ejemplos 1 a 3. Los colorantes así obtenidos tienen características comparables a la de los productos descritos en los mismos ejemplos.

10.

EJEMPLO 10.

1 mol de 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno se disuelve en alcohol etílico y se añade una solución acuosa de ácido sulfanílico. Se hierve la mezcla durante 12 horas en presencia de acetato sódico. Se precipita el derivado siguiente:

15.



20.

25. Este es un colorante reactivo, soluble en H₂O y que tinte el algodón con un tono amarillo sólido al lavado.

EJEMPLO 11.

1 mol de 1,3-dicloro-4,6-dinitrobenceno se hierve en una solución alcohólica, durante 12 horas, con ácido de m-aminobenzoile. Se obtiene un colorante reactivo que tinte

30.

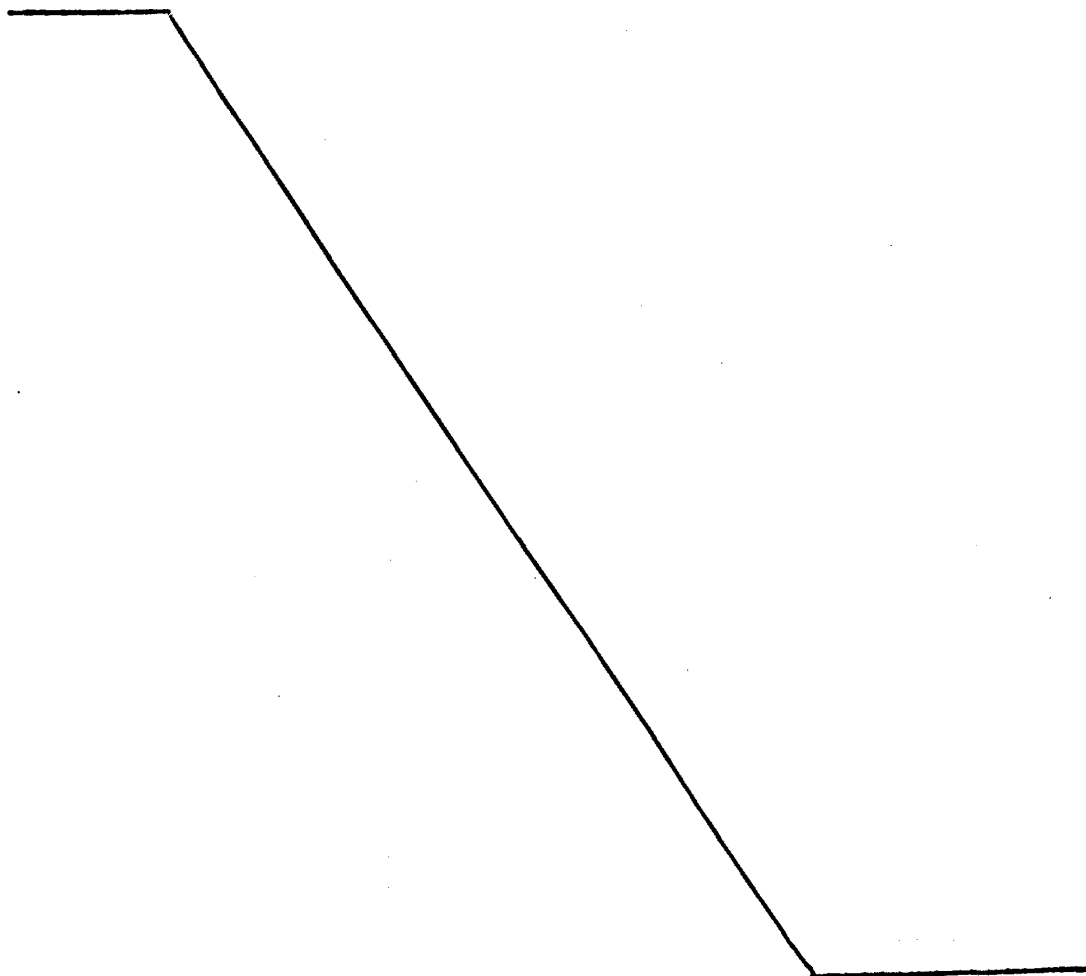


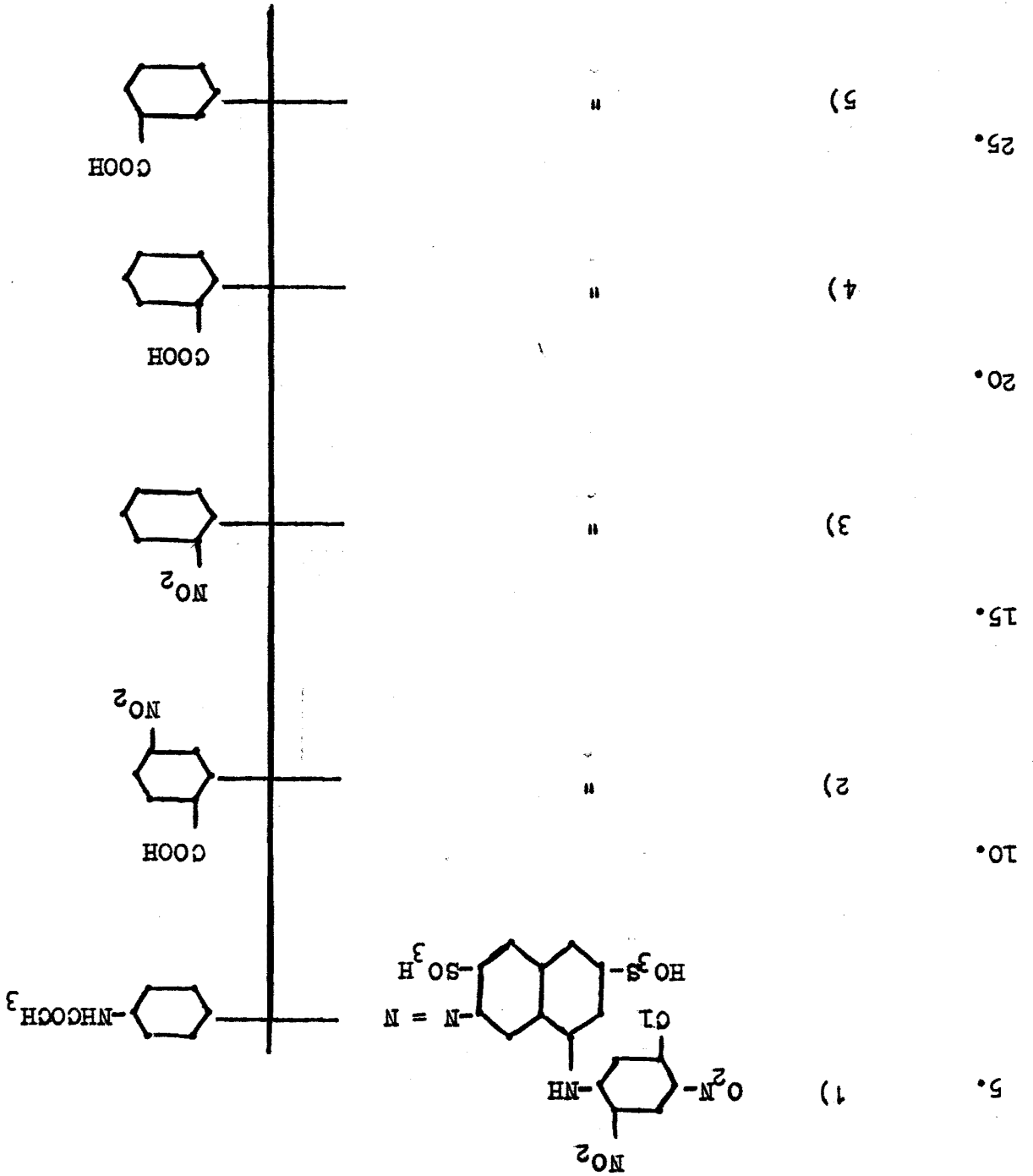
el algodón con un tono sólido al lavado.

EJEMPLO 12.

5. Se hierve durante largo tiempo una solución alcohólica de 1,3-dicloro-4,6-dinitro-benceno junto con la sal sódica del ácido p-amino-azo-bencen-sulfónico. El colorante reactivo así obtenido tiñe el algodón con un tono sólido al lavado.

10. En la tabla que sigue se indican otros colorantes reactivos de acuerdo con este invento, que pueden obtenerse de manera análoga a la indicada en los ejemplos anteriores.





T A B L E I

277394

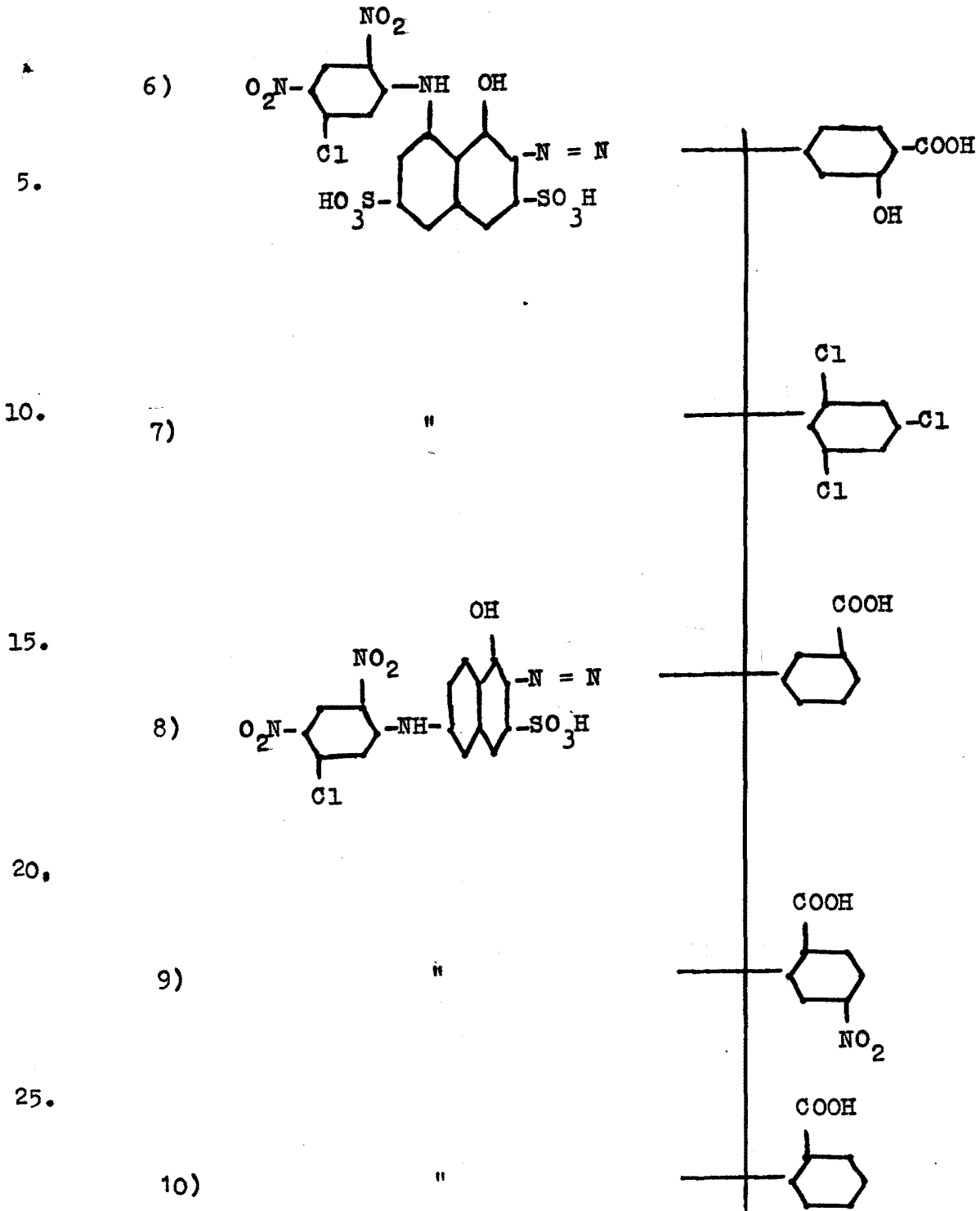
= 13 =



16 MAY



277394

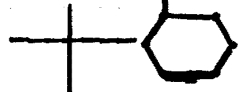
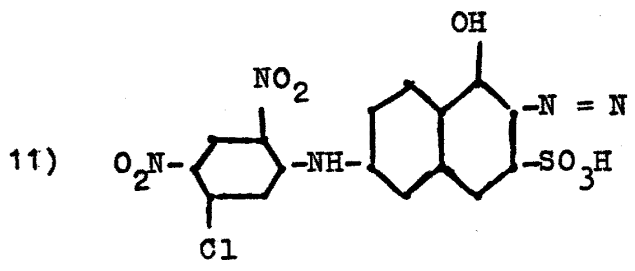


= 15 =

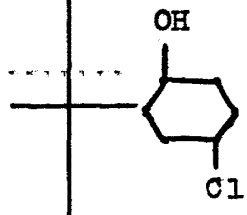
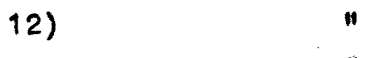
277394



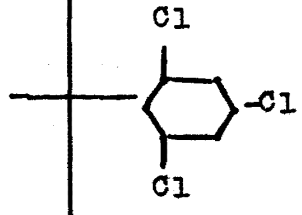
16 M
NO
2



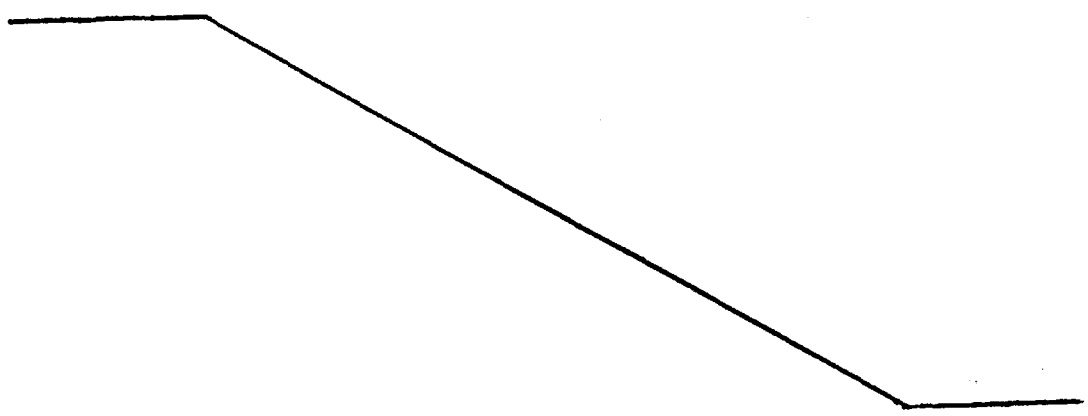
5.

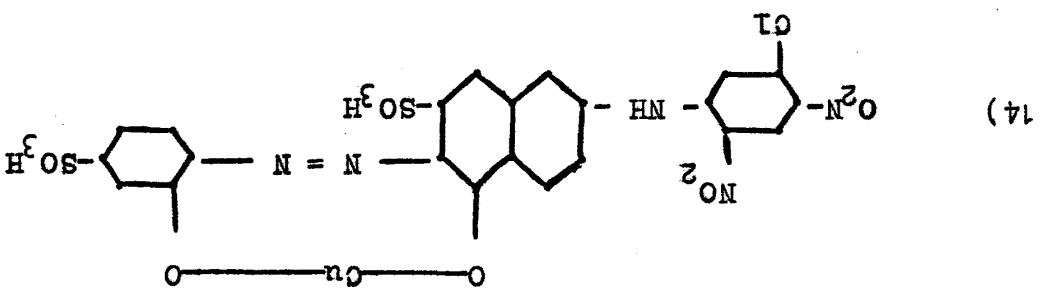
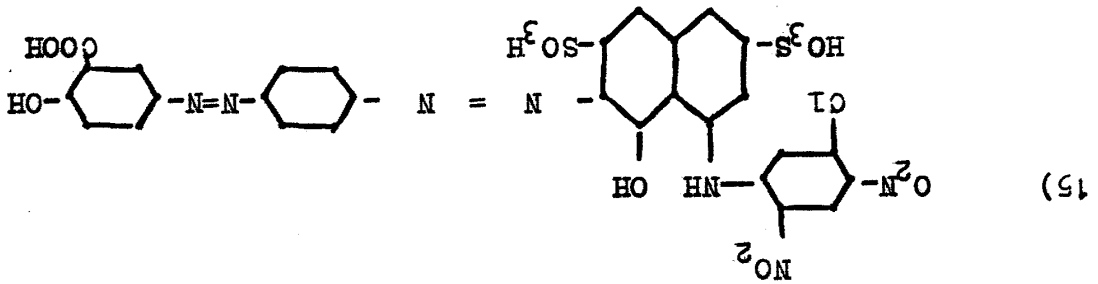
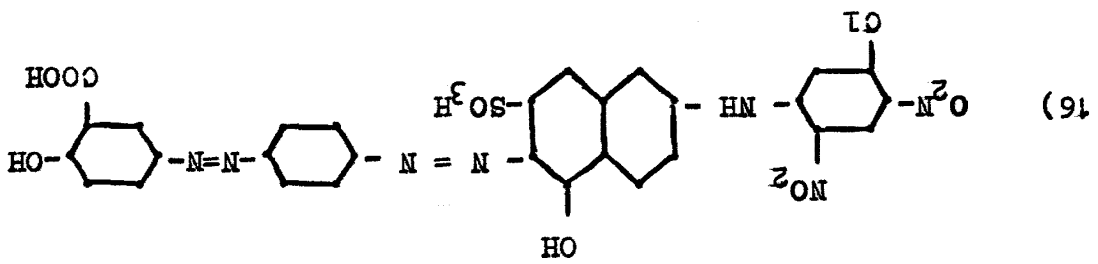


10.



15.





277394

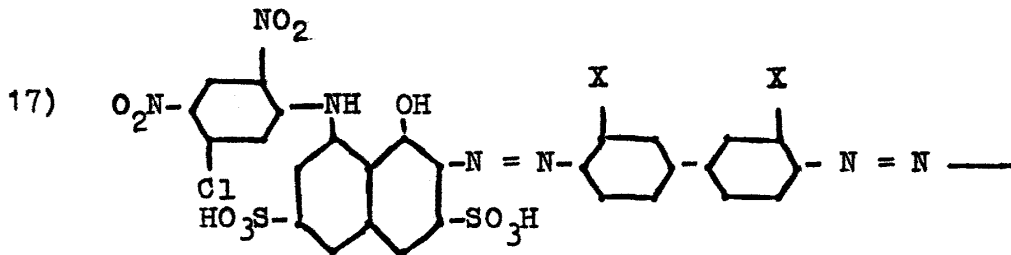
= 16 =





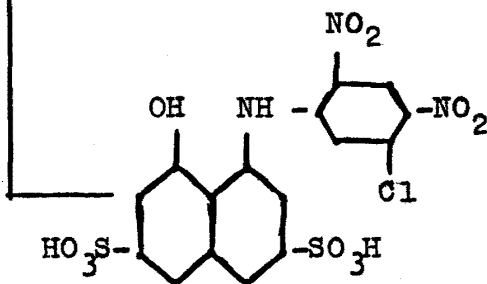
16

277394



10.

15.



20.

X = H

X = OCH₃

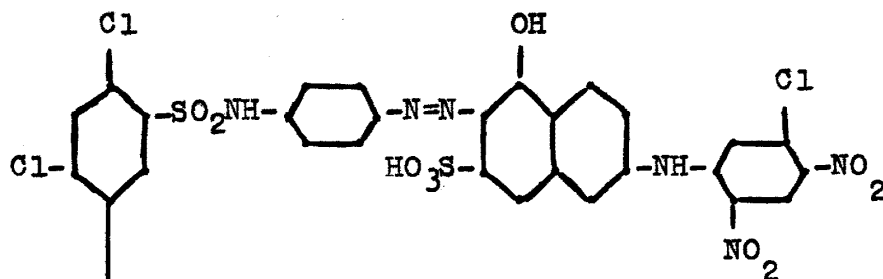
25.



277394

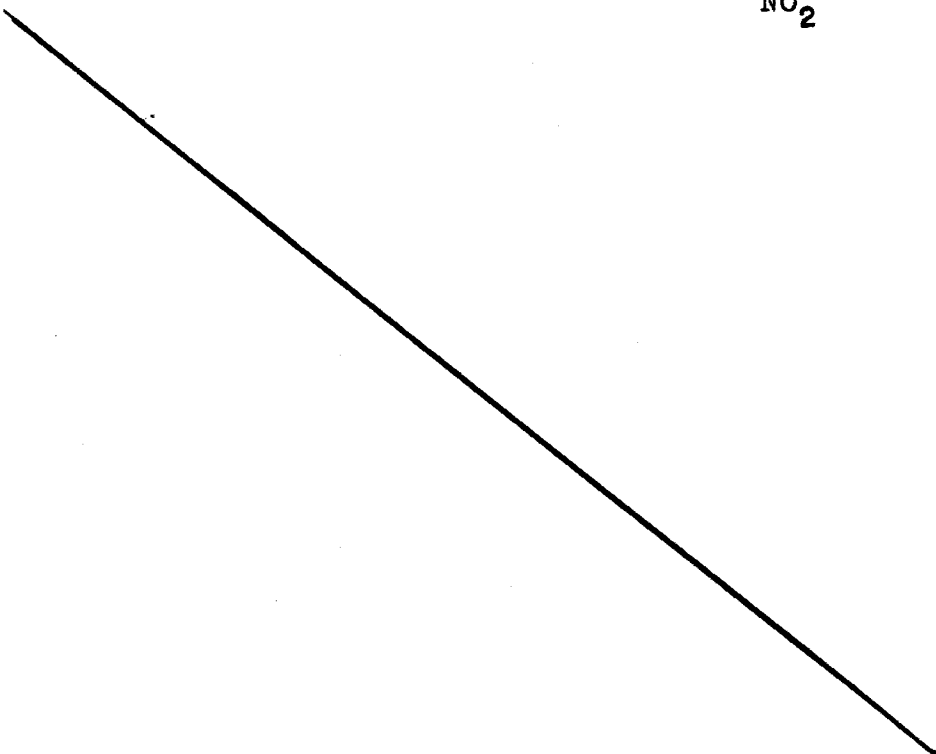
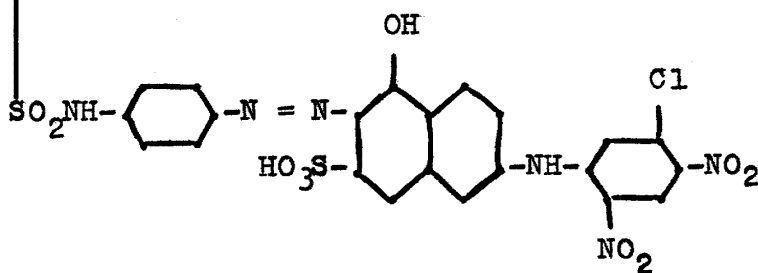
18)

5.



10.

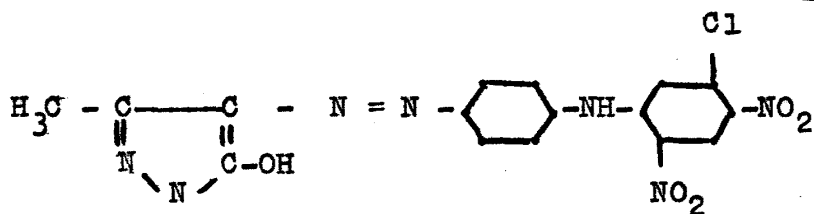
15.



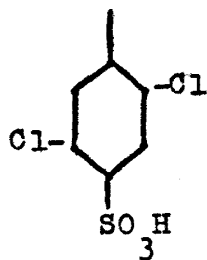
277394



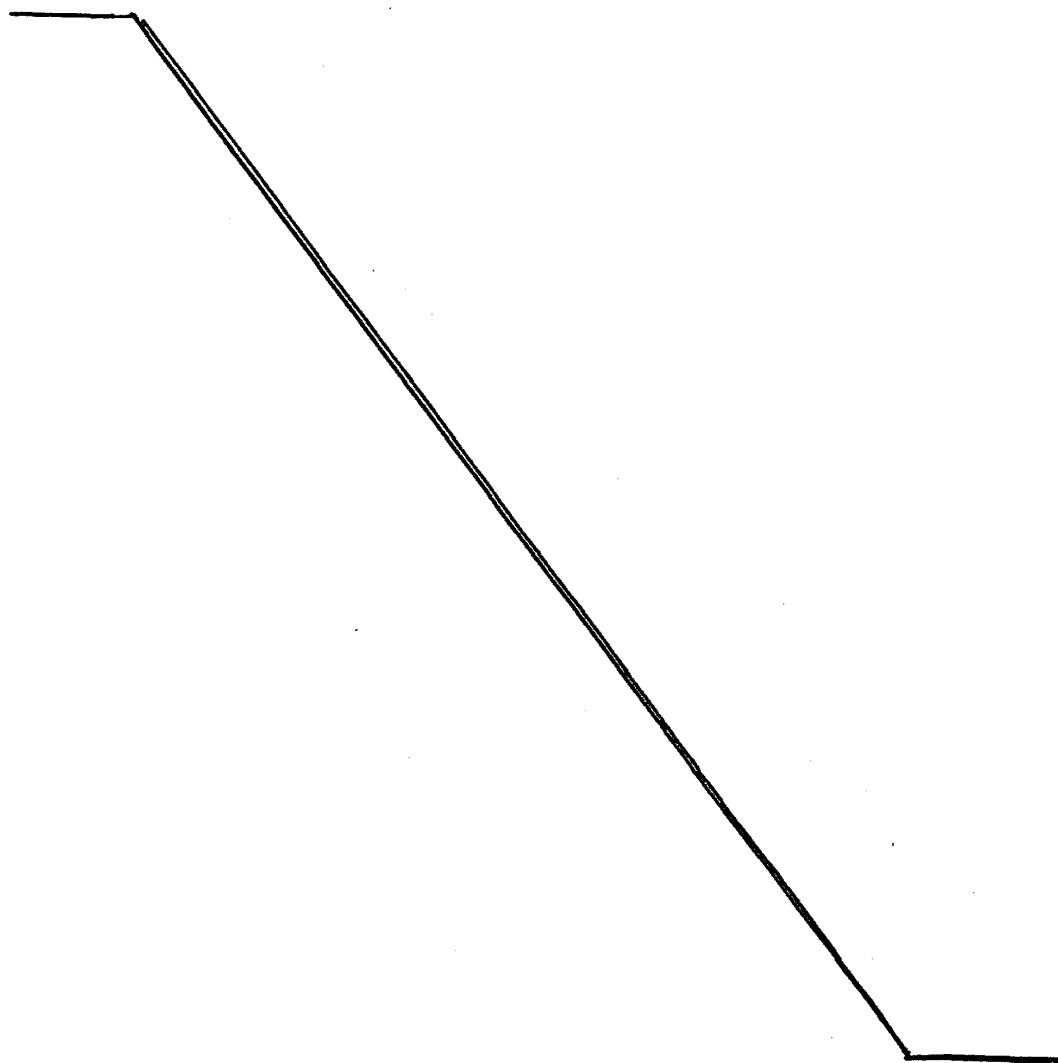
19)



5.



10.





277394

EJEMPLO 13.

Uno cualquiera de los colorantes descritos precedentemente se emplea para teñir el algodón según el método siguiente:

5. Concentración colorante/fibra, 2%
Proporción del baño, 1/25.

10. Se inmerge la fibra en la solución de colorante a temperatura ambiente, para permitir la imbibición. Al cabo de unos 10 minutos se inicia la adición de sulfato sódico, en forma de solución acuosa al 20-25% y en la proporción de 10 a 15 g/litro, al baño tintóreo.

La adición se realiza despacio (durante la operación tintórea) para evitar la precipitación del colorante.

15. Se añade sosa cáustica en solución al 2,5% para regular el pH a un valor comprendido entre 10 y 11.

Se calienta el baño a 70-80°C y se mantiene constante esta temperatura durante 2 horas o 2½ horas.

20. Se exprime el género teñido, se lava con agua y luego con una solución jabonosa al 2,5%. Temperatura, 90°C; tiempo, 10 a 30 minutos. Por último, se lava el género con agua. El material así tratado, aún después de experimentar otro tratamiento prolongado con jabón, no pierde colorante. Se obtienen tinturas sólidas.

25. EJEMPLO 14

El baño tintóreo puede prepararse tal como se ha descrito en el ejemplo precedente, impregnando el hilo en dicho baño y secándolo a unos 110°C.

= 21 =

16

277394



El género se trata luego con jabón, tal como se ha descrito en el ejemplo precedente. Se obtienen tinturas oscuras y sólidas.

277394

16 MA



NOTA

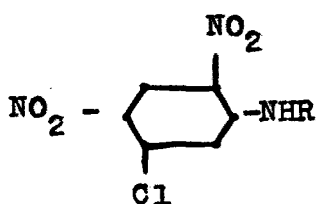
Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 13.166 del 17 de Mayo de 1961.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos, caracterizado porque se hace reaccionar un derivado bencénico, con aminas aromáticas que contengan grupos carboxilo o sulfónicos, o con diaminas aromáticas, o bien con colorantes azoicos que contengan el grupo amino libre, obteniéndose colorantes reactivos, que comprenden como grupo reactivo un radical de fenilo que contiene por lo menos un átomo de halógeno activo (de preferencia, cloro y/o bromo) y uno o más sustituyentes nucleófilos (de preferencia, $-\text{NO}_2$ y/o $-\text{SO}_3\text{H}$).

10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los colorantes reactivos comprenden como grupo reactivo el radical



25. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los colorantes reactivos están comprendidos en la fórmula general



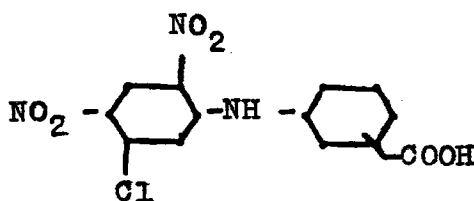
5. en que R es un radical aromático simple o substituído.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el radical R es un radical fenilo que contienen grupos carboxílicos y/o sulfónicos como substituyentes.

10.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los colorantes reactivos tienen la estructura

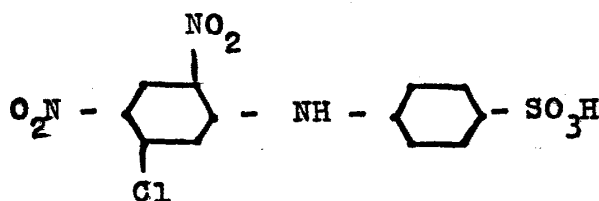
15.



20.

6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

25.



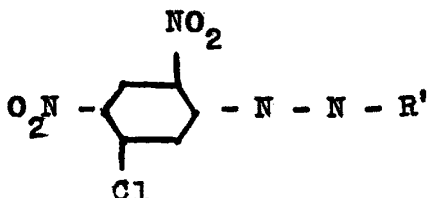
30.



277394

7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos están comprendidos en la fórmula general

5.



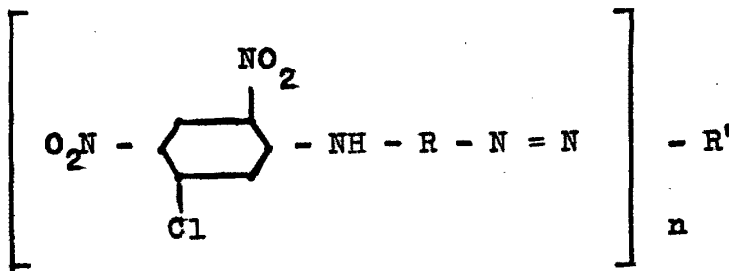
10.

en que R' es el residuo de cualquier agente copulador amínico o fenólico, en algunos casos provisto de grupos solubilizantes.

8. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos están comprendidos en la fórmula general

15.

20.



25.

en que R es un radical arilo o diarilo, simple o sustituidos, que de preferencia contienen grupos carboxilo y/o sulfónicos, mientras que para n = 1, R' es el radical de cualquier agente copulador amínico o fenólico, en algunos casos provisto de grupos solubilizantes, o un radical

30.



pirazólico simple o sustituido; para $n = 2$, R' es bencidina sustituida o insustituida.

5. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R y R' contienen respectivamente un grupo metalizado $-OH$ en la posición orto respecto al grupo diazoico.

10. 10. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que el agente copulante amínico o fenólico provisto de grupo solubilizante se elige en el grupo constituido por los ácidos naftolsulfónicos y amino-naftel-sulfónicos.

11. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R es el residuo del ácido Schäffer.

15. 12. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R' es el residuo del ácido R.

20. 13. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R' es el residuo del ácido G.

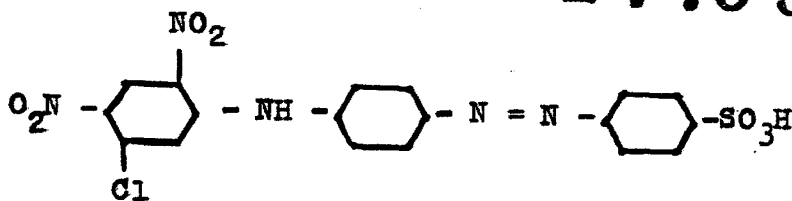
14. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R' es el residuo del ácido H.

25. 15. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado por el hecho de que R' es el residuo del ácido J.

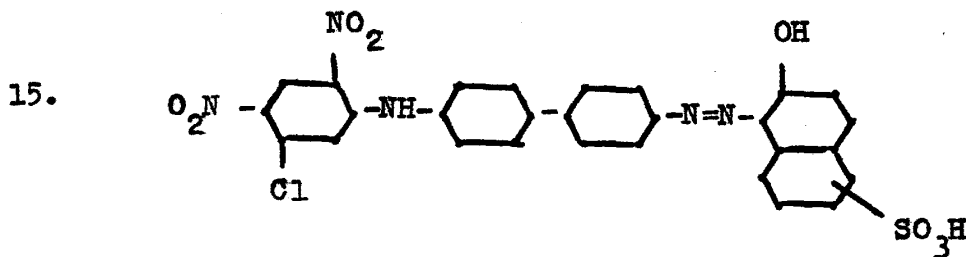
16. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura:

277394

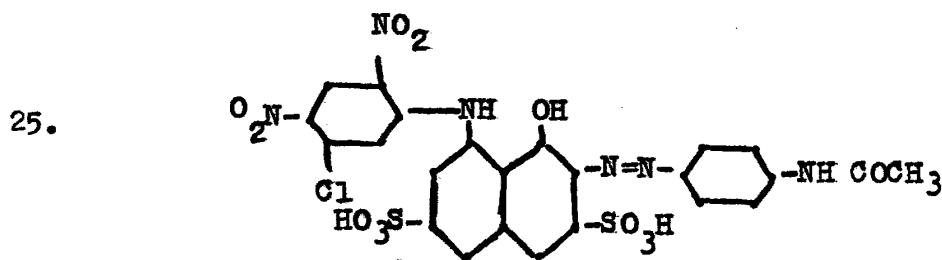
16 MAY



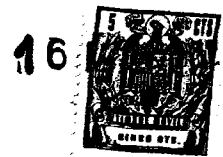
10. 17. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



20. 18. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



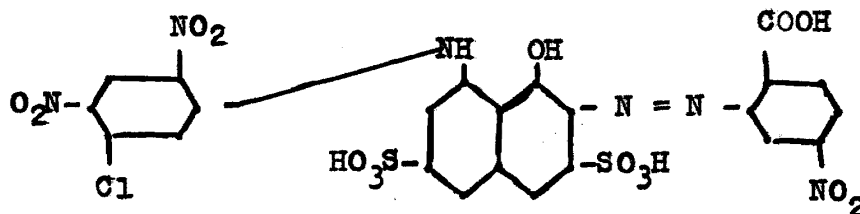
30.



277394

19. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

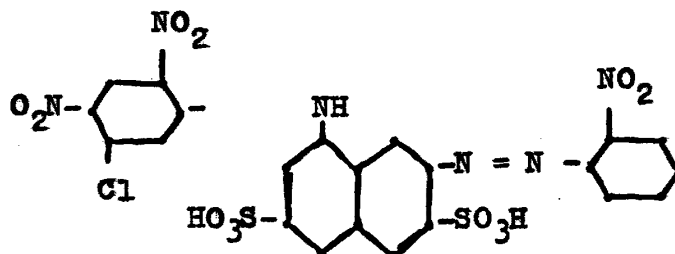
5.



10.

20. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

15.



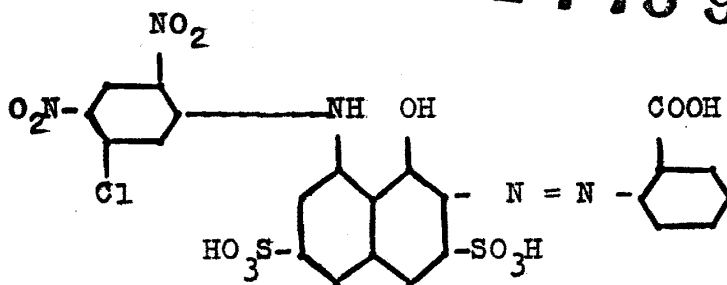
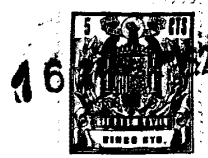
20.

21. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

25.

30.

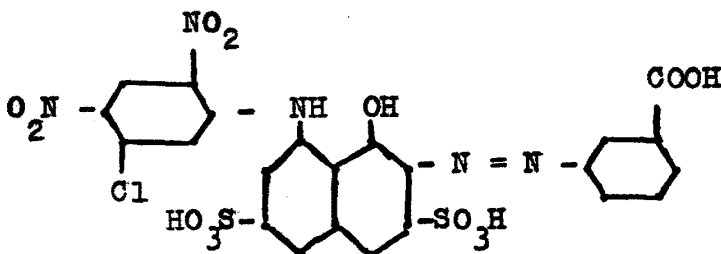
277394



5.

22. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura:

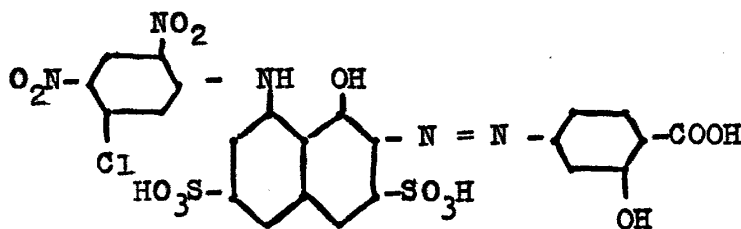
10.



15.

23. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura:

20.

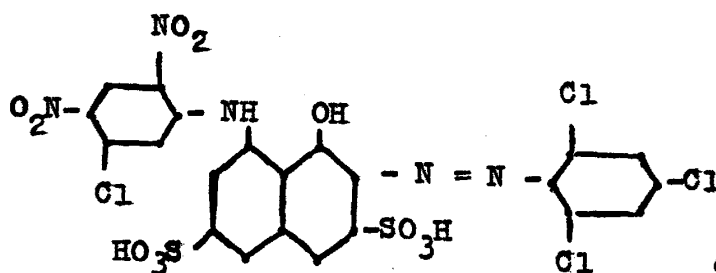


25.

24. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura:



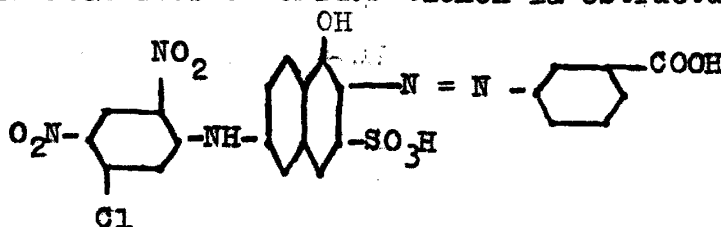
5.



277394

10.

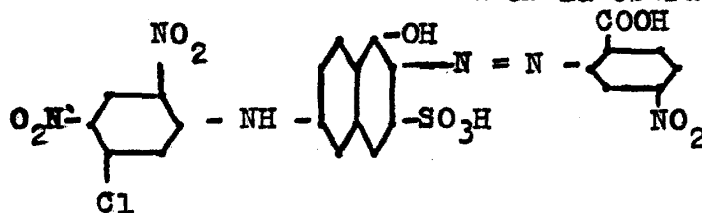
25. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



15.

20.

26. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

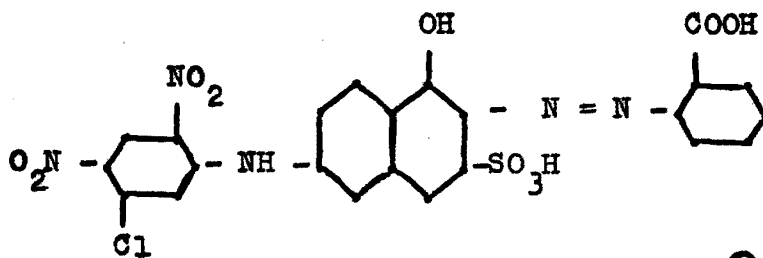


25.

27. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



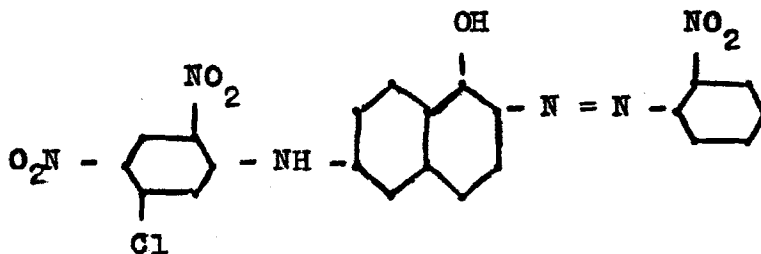
5.



277394

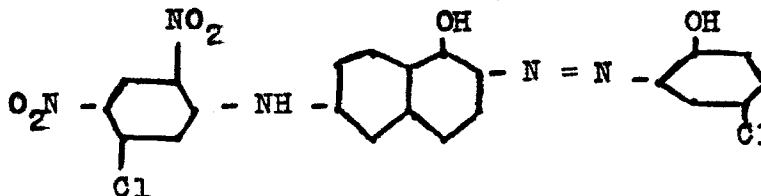
10.

28. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



15.

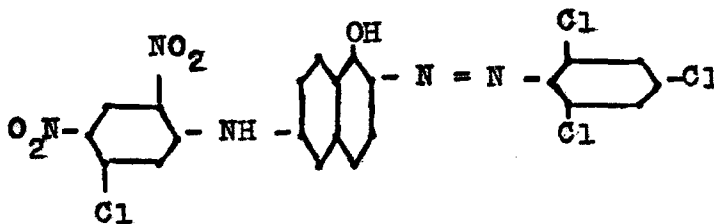
29. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



20.

25.

30. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



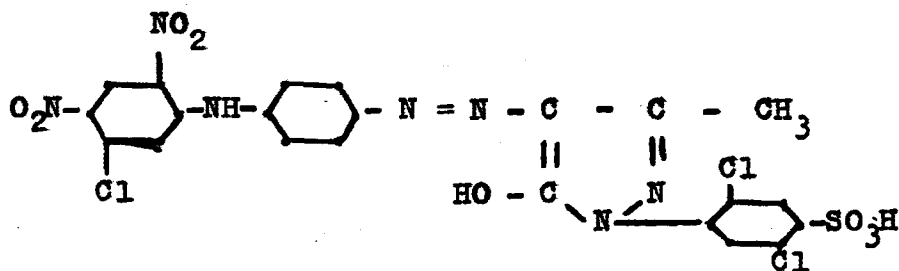
30.



277394

31. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

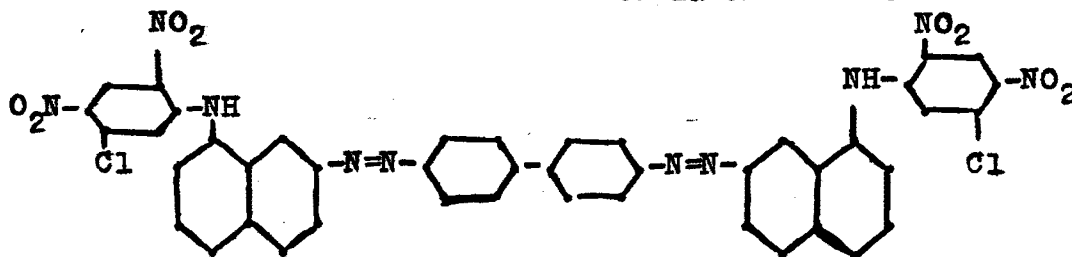
5.



10.

32. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

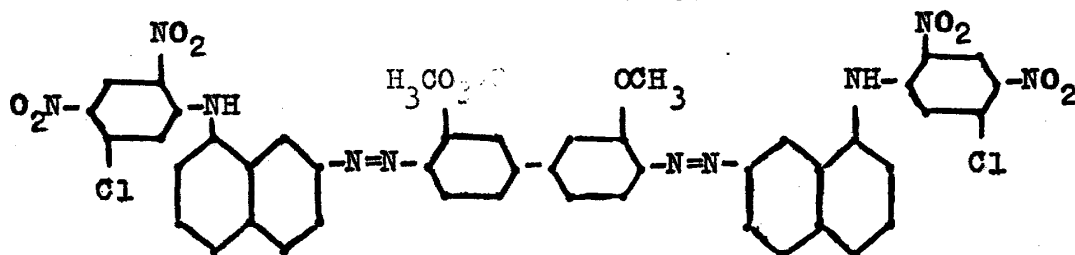
15.



20.

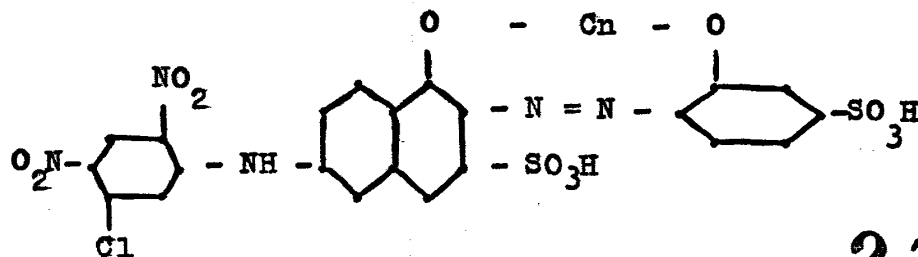
33. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

25.



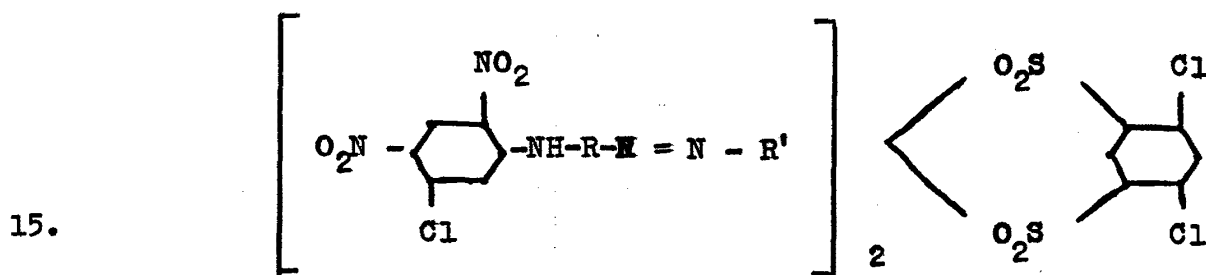
30.

34. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura



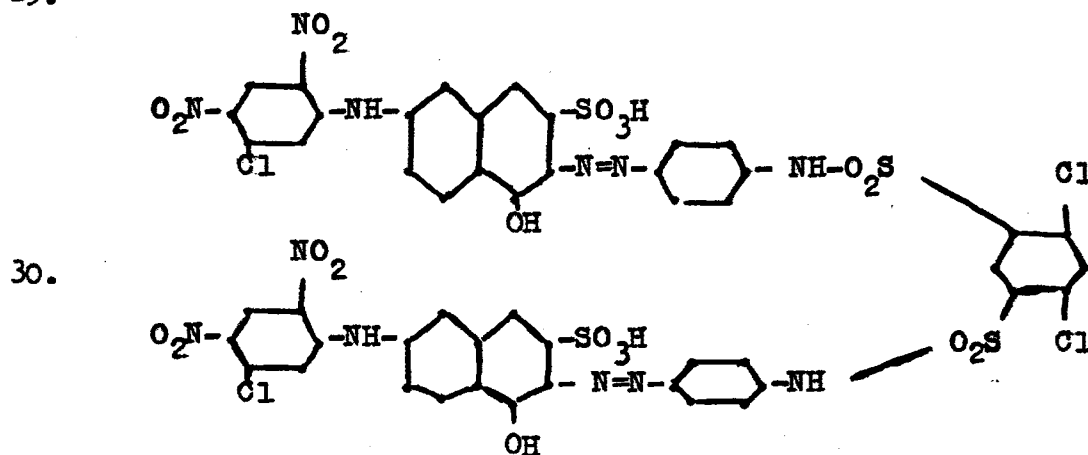
277394

10. 35. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos están comprendidos en la fórmula general



20. en que R es un radical arilo o diarilo, simple o sustituido, que de preferencia contiene grupos carboxilo y/o sulfónicos, mientras que R' es el resto de cualquier agente copulador amínico o fenólico, en algunos casos provisto de grupo solubilizante.

25. 36. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 35, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

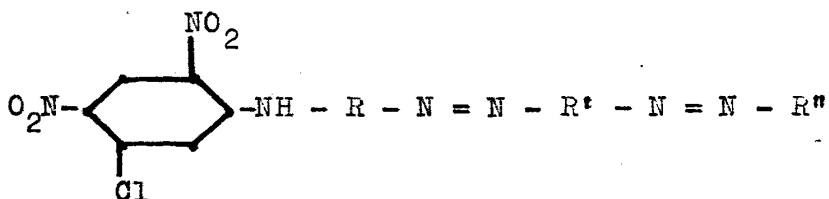




277394

37. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos están comprendidos en la fórmula general

5.

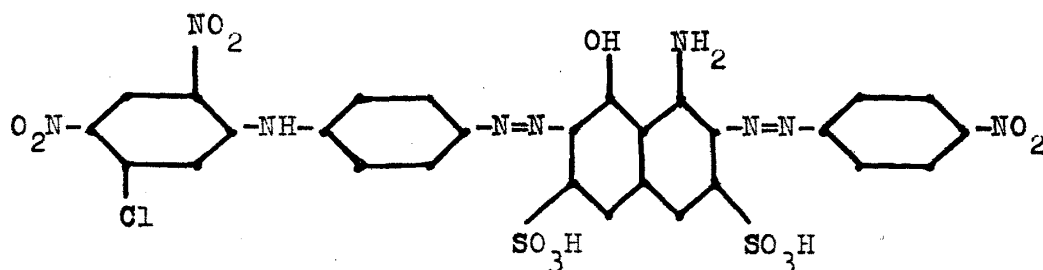


10.

en que R es un radical aromático, simpleo o sustituido, y R' y R'' son residuos, iguales o diferentes, de agentes copuladores amínicos o fenólicos.

38. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 37, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

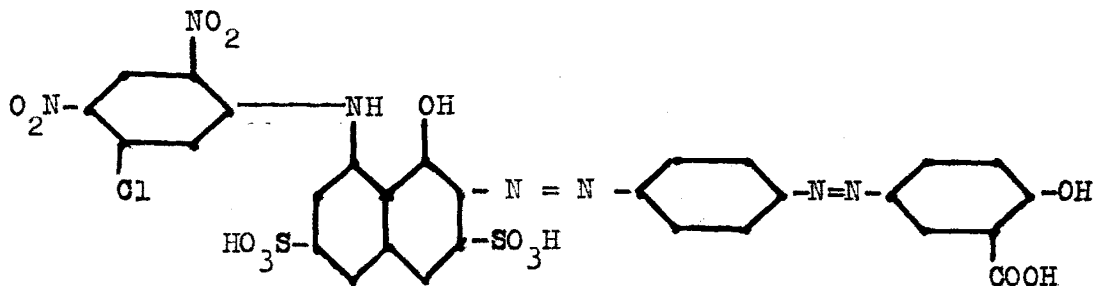
15.



20.

39. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 33, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

25.



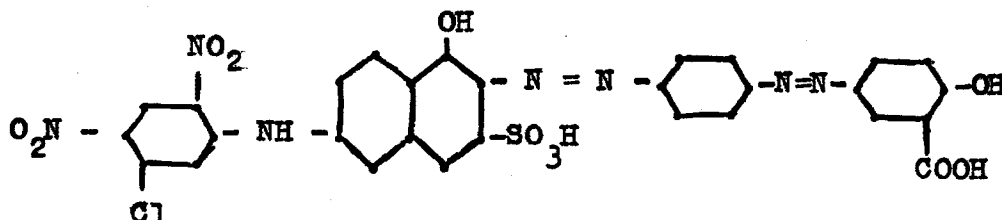
30.



277394

40. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 33, caracterizado porque los colorantes reactivos obtenidos tienen la estructura

5.



10.

41. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 16 de Mayo de 1962

p.a.

JAIIME ISERN MISALLES

P. P.