



Case 1618+

282551

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS",
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

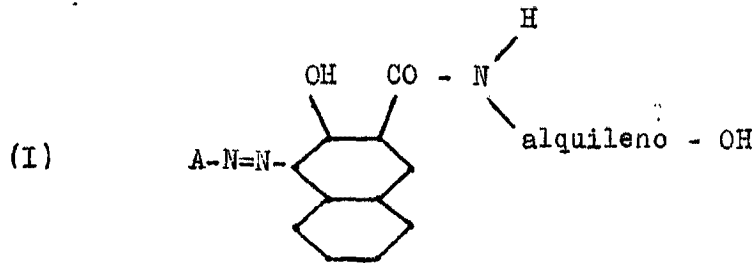
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes
azoicos dispersables en agua, al procedimiento para su pre-
paración, al procedimiento para teñir material textil sin-
tético hidrófobo con empleo de los nuevos colorantes y,
5. como productos industriales, al material teñido con ayuda
de ellos.

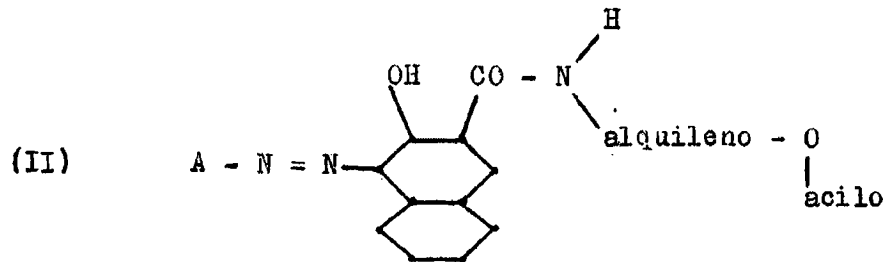
Se ha descubierto que se obtienen nuevos coloran-
tes azoicos de difícil solubilidad en agua si se hacen
reaccionar compuestos de la fórmula I



282551



5.



10.

en la que

15.

A significa un radical fenilo que contiene, en posición orto o para respecto al grupo azoico, por lo menos un sustituyente electrófilo, que no se disocia de modo ácido en el agua, y

20.

"alquileno" significa un radical de alquileno inferior,

con agentes de acilación, para formar ésteres de la fórmula general II, en la que

25.

A y "alquileno" tienen el significado expuesto en la fórmula I y

"acilo" significa el radical ácido del agente de acilación.

30.

Como sustituyentes electrófilos del núcleo benzenico A entran particularmente en consideración: el grupo nitro, el grupo ciano y el grupo trifluorometilo, los grupos



282551⁶

- carbalcoxi, como el grupo de éster metílico, etílico o butílico de ácido carboxílico, los grupos de amidas de ácido carboxílico, los grupos sulfonamido, como el grupo sulfon-dimetilamido, -dietilamido, -dibutilamido, -fenilmetilamido, 5. -piperidido y -morfolido, así como los grupos ceto, como el grupo acetilo, propionilo, butiroilo, cloroacetilo o benzoilo, o halógenos como flúor, cloro o bromo.
- Como otros substituyentes de A entran en consideración, a título de ejemplo: grupos hidrocarburos, por 10. ejemplo grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, amilo terciario, iso-octilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo; grupos de éter, como los grupos metoxi, etoxi, 2-hidroxietoxi, fenoxi, clorofenoxi o metilfenoxi; grupos acilamino, como los grupos acetilamino, cloroacetilamino, beta-cloropro- 15. pionilamino, benzoilamino, clorobenzoilamino, clorometil-sulfonilamino, clorotriacinilamino o cloropirimidilamino.
- Como, según la definición, se trata de colorantes de difícil solubilidad, se excluyen los grupos acuosolubilizantes que se disocian en agua de modo ácido, como el 20. grupo $-SO_3H$ o el grupo $-COOH$.
- De preferencia, A es un radical fenilo que contiene, en posición orto y en posición para respecto al grupo azoico, substituyentes electrófilos, que no se disocian en agua de modo ácido.
25. En la fórmula I, "-alquileno-OH" significa un grupo hidroxialquilo inferior con, por ejemplo, 2 a 4 átomos de carbono, como el grupo 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2,3-dihidroxipropilo o 4-hidroxibutilo.
- Los compuestos de la fórmula I utilizables según 30. este invento se preparan, conforme a métodos conocidos, por



copulación de un compuesto de diazonio de la serie bencénica, que contiene en posición orto o para respecto al grupo azoico por lo menos un sustituyente electrófilo, no disociable en agua de modo ácido, con hidroxialquilamidas apropiadas del ácido beta-oxinaftoico.

5.

Como componentes diazoicos en que A significa un radical fenilo substituido electrófilamente en posición orto y en posición para, necesarios para la preparación de los compuestos de la fórmula I preferidos para utilizar según este invento, entran en consideración, a título de ejemplo, el 1-amino-2,4-dinitrobenceno y el 1-amino-2-ciano-4-nitro-benceno.

10.

Los componentes de copulación necesarios para la preparación de los compuestos de la fórmula I utilizables según este invento, se obtienen, por ejemplo, a partir de ésteres del ácido beta-oxinaftoico, por reacción con hidroxialquilaminas primarias inferiores.

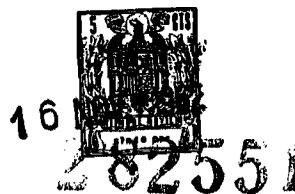
15.

La acilación de los compuestos de la fórmula I utilizables según este invento puede efectuarse con cloruros de ácido carboxílico, como el cloruro de acetilo, el cloruro de cloroacetilo, el cloruro de propionilo, el cloruro de butirilo, el cloruro de benzoilo, el cloruro de clorobenzoilo, el cloruro de 4-metilsulfonil-1-benzoilo o el cloruro de 4-nitrobenzoilo; con cloruros de ácido sulfónico, como el cloruro del ácido metilsulfónico, el cloruro del ácido etilsulfónico, el cloruro del ácido bencensulfónico, el dietilaminosulfocloruro o el cloruro del ácido para-toluen-sulfónico; pero también con anhídridos, como el anhídrido acético, y además con cloruros de ésteres del ácido carboxílico, como los ésteres metílico, etílico, propílico,

20.

25.

30.



butílico o etoxietílico del ácido clorocarboxílico.

5. La acilación se efectúa convenientemente a temperatura elevada, eventualmente en presencia de un agente ligador de ácido, como por ejemplo el acetato sódico o la piridina. En ciertos casos es ventajoso realizar la reacción en disolventes orgánicos apropiados, como por ejemplo en clorobenceno o dioxano.

10. Los colorantes acilados según este invento superan sorprendentemente a los materiales de partida por la afinidad notablemente mejor para las fibras de poliéster. Además del mayor poder de fijación, los colorantes de este invento proporcionan una buenísima solidez al frote de las tinturas efectuadas con ellos sobre fibras de poliéster.

15. En comparación con los compuestos azoicos conocidos de la serie fenilazo-2-hidroxi-naftalin-3-carboxi-alquil-, -hidroxialquil-, -aralquil-, -cicloalquil- o -arilamídica, los colorantes acilados según este invento presentan un poder de fijación notablemente mejor sobre los tereftalatos glicólicos, como el "Terylen".

20. Las tinturas sobre fibras de poliéster con compuestos sustituidos dos veces electronegativamente en el componente diazoico, según el invento, y en los que un sustituyente es un grupo nitro en posición para respecto al puente azoico y el otro sustituyente representa un grupo nitro o ciano en posición orto respecto al puente azoico, se distinguen además de las tinturas con los colorantes conocidos previamente por una solidez a la luz notablemente mayor.

25. Las fibras de poliéster teñidas con los colorantes de este invento mencionados en último término, se dis-

30.



16 NOV. 19
282551

tinguen por su excelente poder de fijación y una buena solidez al frote, a la luz y a la sublimación.

Los colorantes de este invento se ponen en forma fácil de distribuir por molturación con agentes dispersantes.

5. Dispersantes apropiados son, por ejemplo, los aniónicos, como los sulfonatos de alquilarilo, los productos de condensación de aldehídos, especialmente formaldehído con ácidos naftalinsulfónicos, y los sulfonatos de lignina; o los no ionógenos, como el éter poliglicólico de alcohol graso. Se emplean con ventaja mezclas de los dispersantes mencionados.
- 10.

- Los colorantes de este invento sirven para teñir, en dispersión acuosa, fibras textiles sintéticas, hidrófobas, por ejemplo para teñir di- y tri-acetato de celulosa; pero en especial para teñir ésteres de peso molecular elevado de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales, por ejemplo tereftalatos glicólicos, como el "Terylen" de la Imperial Chemical Industries, de Londres, el "Dacron" de la casa E. J. Du Pont de Nemours and Co., de Wilmington, Delaware (E.E.U.U.) el "Tergal" de la Rhodiaceta, de Lion, o el "Trevira" de las Farbwerke Hoechst, de Frankfurt a/M. Pero estos colorantes pueden emplearse también para teñir fibras de poliamida sintética, como el "Nylon" de la firma Du Pont de Nemours, o el "Perlon" de las Farbenfabriken Bayer, de Leverkusen, Alemania.
- 15.
- 20.

25. El tinte de las fibras de poliéster con dispersiones acuosas de colorantes de este invento se efectúa de preferencia a temperaturas superiores a 100°C, bajo presión. Pero el tinte puede realizarse también al punto de ebullición del agua, en presencia de transmisores de color, como por ejemplo fenilfenol, compuestos policlorobencénicos o subs-
- 30.



282551

tancias auxiliares análogas.

En casos particulares, el poder de fijación de los colorantes puede mejorarse todavía por mezcla de dos o más de los colorantes de este invento.

Según la composición de los colorantes, pueden producirse sobre las fibras de poliéster tinturas amarillas, anaranjadas y rojas de muy buena solidez al frote, a la sublimación y a la luz.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento. En ellos, las partes significan, en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso. Las temperaturas están registradas en grados centígrados. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.

E J E M P L O 1

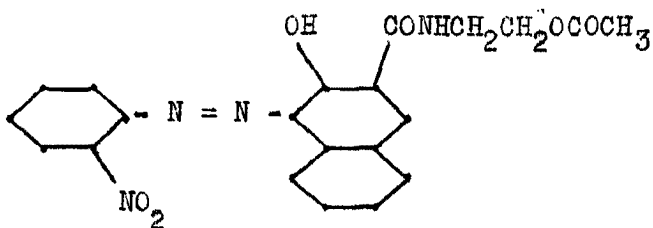
Se calientan a temperatura de ebullición, durante 4 horas, 12 partes de N-beta-hidroxi-etilamida del ácido 1-(2'-nitro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico con 60 partes de anhídrido acético. Después del enfriamiento, se diluye con 200 partes de alcohol etílico y 50 partes de agua. El nuevo colorante, de la composición

16 NOV. 19



351

5.



10.

crystaliza en forma de agujas anaranjadas. Se separa por filtración el precipitado, se le lava con alcohol etílico y luego con agua y se la seca en vacío a 60-70°. Molido con un dispersante sintético, el colorante así obtenido tiñe en dispersión acuosa, con profundo agotamiento del baño tintóreo, las fibras de poliéster o las fibras de triacetato de celulosa, eventualmente en presencia de imbibidores, con tonos de un rojo escarlata puro. Las tinturas son sólidas al frote, a la sublimación y a la luz.

15.

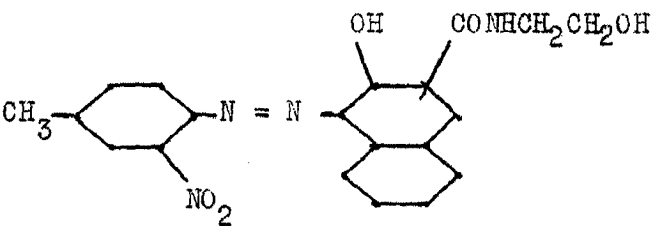
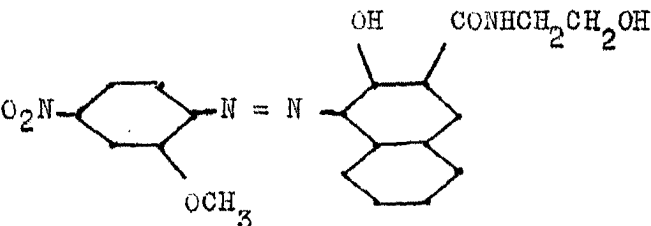
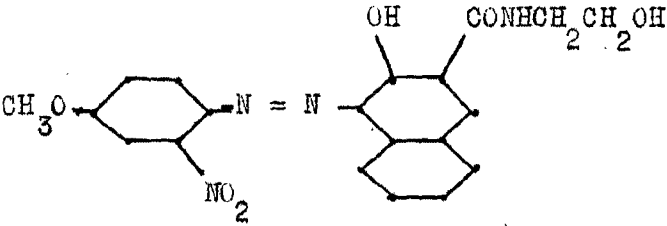
20.

Se obtienen colorantes de propiedades equivalentes si en este ejemplo, procediendo en lo demás de la misma manera, se acetilan como materiales de partida 12 partes de los compuestos reseñados en la primera columna de la tabla I que sigue.



TABLA I

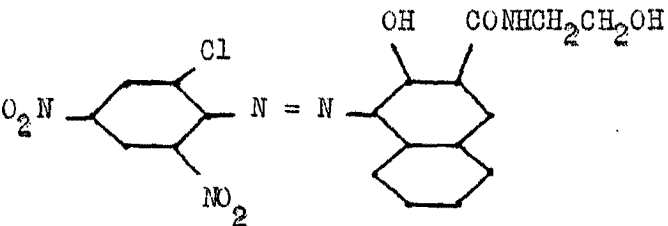
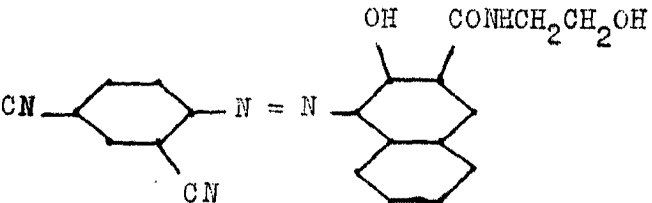
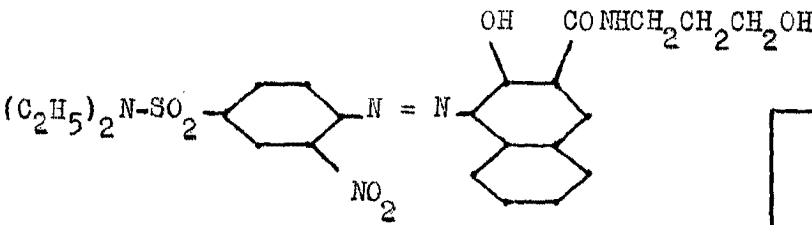
2551

Nº	Material de partida	Color de la solución en cloroformo del colorante acetilado
1		araranjado
2		rojo
3		rojo

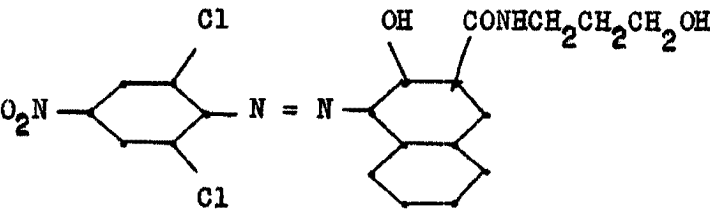
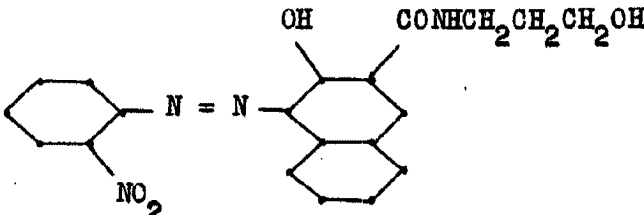
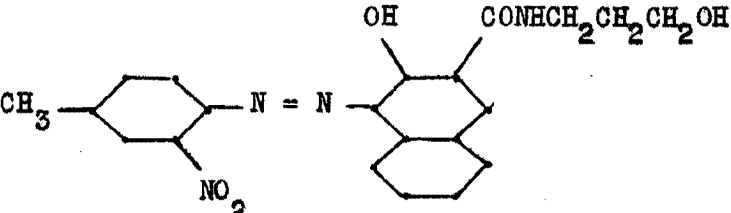


10 NOV. 1962

282551

Nº	Material de partida	Color de la solución en cloroformo del colorante acetilado
4		anaranjado
5		"
6		"



Nº	Material de partida	Color de la solución en cloroformo del colorante acetilado
7		anaranjado
8		"
9		"

16 NOV. 1962

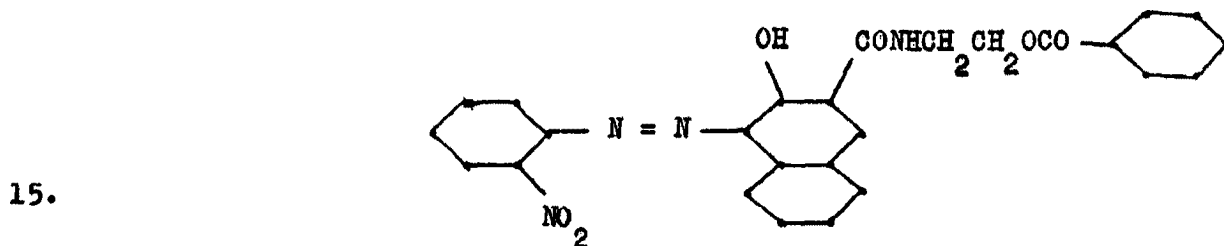


EJEMPLO 2.

282551

5. Se calientan a 100-110°, durante 8 horas, 15 partes de beta-hidroxi-etilamida del ácido 1-(2'-nitro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico en 250 partes de dioxano con 50 partes de cloruro de benzoilo y 25 partes de acetato sódico anhidro. Luego se concentra la mezcla reaccional en vacío, hasta unas 100 partes, y después del enfriamiento se la mezcla con 300 partes de alcohol etílico. El precipitado que entonces se separa, de la composición

10.



20. se filtra por succión, se lava con alcohol etílico y luego con agua y se seca. Este colorante constituye un polvo rojo. Una preparación hecha moliendo el colorante con un dispersante aniónico, tinte, en dispersión acuosa, las fibras de poliéster como el "Terylen", de la Imperial Chemical Industries, de Londres, eventualmente con adición de un imbibidor como el o-fenil-fenol, de rojo escarlata. El baño tintórico queda agotado a fondo. Las tinturas son sólidas al lavado, al frote y a la sublimación.

25.

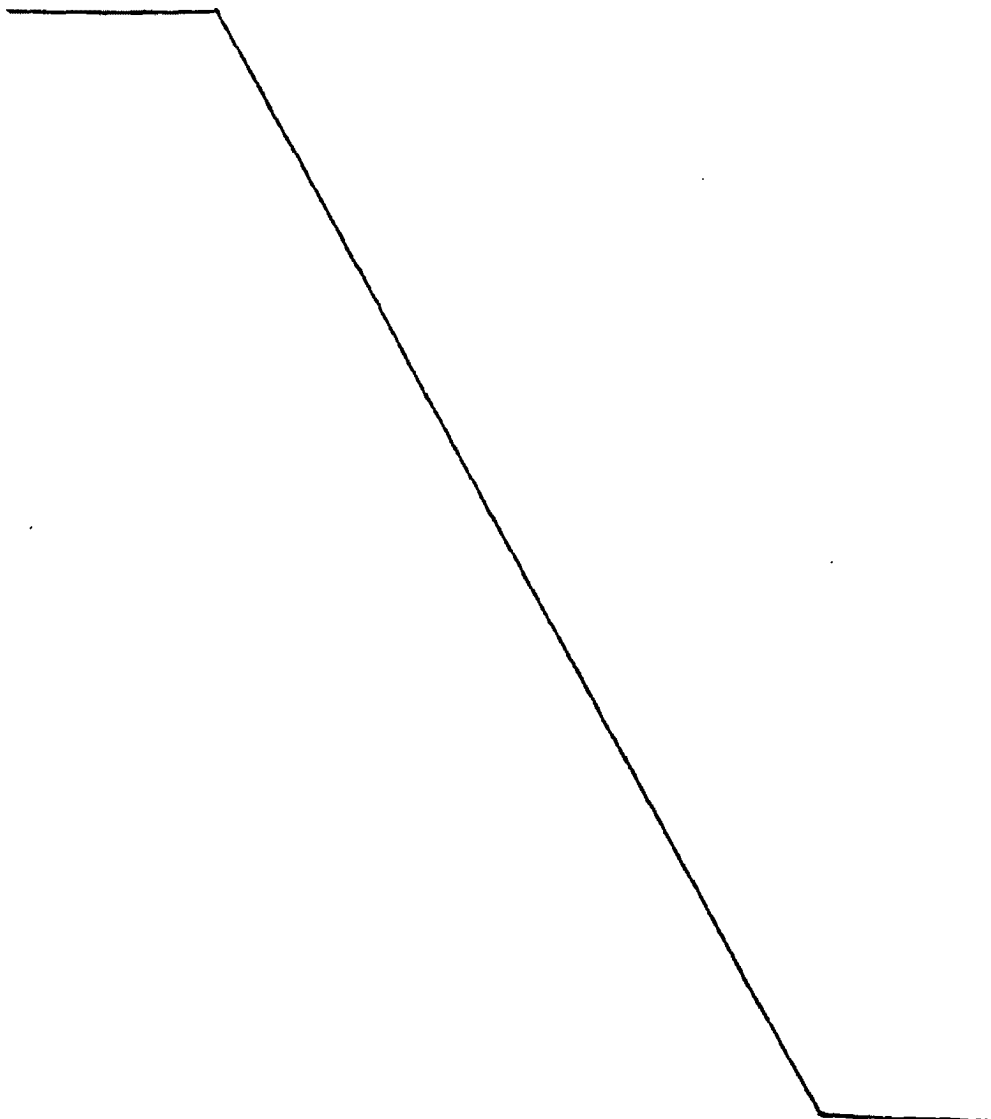
30. Si en este ejemplo se reemplazan las 15 partes del material de partida por cantidades equivalentes de los productos de copulación indicados en la primera columna de la tabla II que sigue y se acilan éstos, en las condiciones



282551

que se han expuesto en este ejemplo, con partes en peso correspondientes de los cloruros de ácido carboxílico indicados en la segunda columna, se obtienen colorantes que dan sobre las fibras de poliéster tinturas de propiedades igualmente buenas.

5.





2007

TABLA II

Nº	Material de partida	Cloruro de ácido carboxílico	Matiz del colorante acilado sobre las fibras de poliéster
1		C ₆ H ₅ COCl	escarlata
2		"	anaranjado
3	"	CH ₃ CH ₂ COCl	"
4		"	"



1962

Nº	Material de partida	Cloruro de ácido carbo- xílico	Matiz del colo- rante acilado sobre las fibras de poliéster
5		ClCH ₂ COCl	anaranjado
6		"	"
7	"	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCl	"



16 M

237551

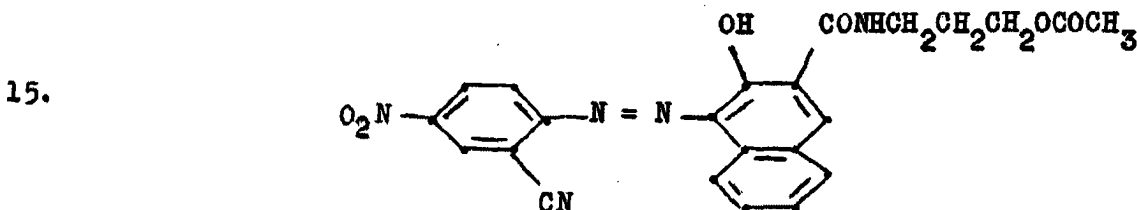
Nº	Material de partida	Cloruro de ácido carbónico	Matiz del colorante acilado sobre las fibras de poliéster
8		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	escarlata
9		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	"
10		"	anaranjado



NOV. 1952

EJEMPLO 3.

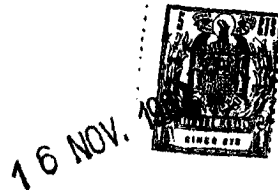
5. Se calientan durante 3 horas, a temperatura de ebullición, 15 partes de N-gamma-hidroxiopropilamida del ácido 1-(2'-cian-4'-nitro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico con 60 partes de ácido acético glacial y 20 partes de anhídrido acético. Después del enfriamiento, se combina la mezcla reaccional con 200 partes de alcohol etílico y 100 partes de agua. El precipitado rojo escarlata así obtenido, cuya composición corresponde a la fórmula



20. se separa por filtración, se lava con alcohol etílico y luego con agua y se seca. Una preparación hecha moliendo el colorante obtenido con un producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico con formaldehído, tiñe, en dispersión acuosa, las fibras de tereftalato de poliglicol, como el

25. "Daaron" (de la casa E. J. Du Pont, de Wilmington, Del. Estados Unidos), eventualmente en presencia de un imbibidor como la sal sódica del orto-fenilfenol, en tonos anaranjados puros. El baño tintóreo queda agotado a fondo. Las tinturas tienen muy buena solidez al lavado, a la luz y a la sublimación.

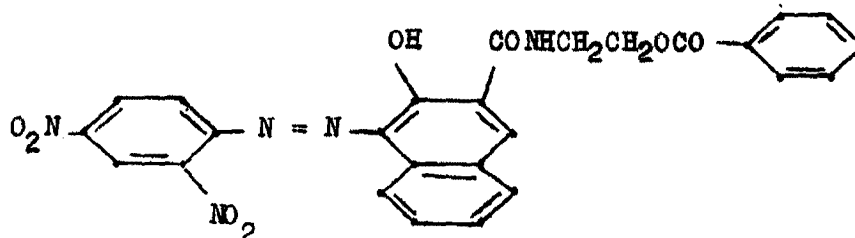
30.



E J E M P L O 4.

282551

Se calientan a 100-110°, durante 8 horas, 12 partes de beta-hidroxietilamida del ácido 1-(2',4'-dinitrofenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico en 200 partes de dioxano con 30 partes de cloruro de benzoilo y 20 partes de acetato sódico anhidro. A continuación se concentra la mezcla reaccional en vacío, hasta unas 75 partes, y después del enfriamiento se la combina con 200 partes de alcohol metílico. El precipitado que entonces se deposita es separado por filtración, lavado con alcohol metílico y luego con agua y secado. El colorante constituye un polvo rojo escarlata, cuya composición corresponde a la fórmula



Una preparación obtenida por molituración con un producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico con formaldehído tinte, en dispersión acuosa y eventualmente en presencia de transmisores de color, las fibras de tereftalato de poliglicol, como el "Terylen" (de la casa ICI, de Londres), con profundo agotamiento del baño tintóreo, en tonos anaranjados. Las tinturas tienen muy buena solidez al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.



282551

Se obtienen colorantes de propiedades equivalentes y en este ejemplo, en lugar de las 12 partes del material de partida, se hacen reaccionar en las condiciones ordinarias cantidades equivalentes de los materiales de partida indicados en la primera columna de la tabla III que sigue con los agentes de acilación correspondientes reseñados en la segunda columna

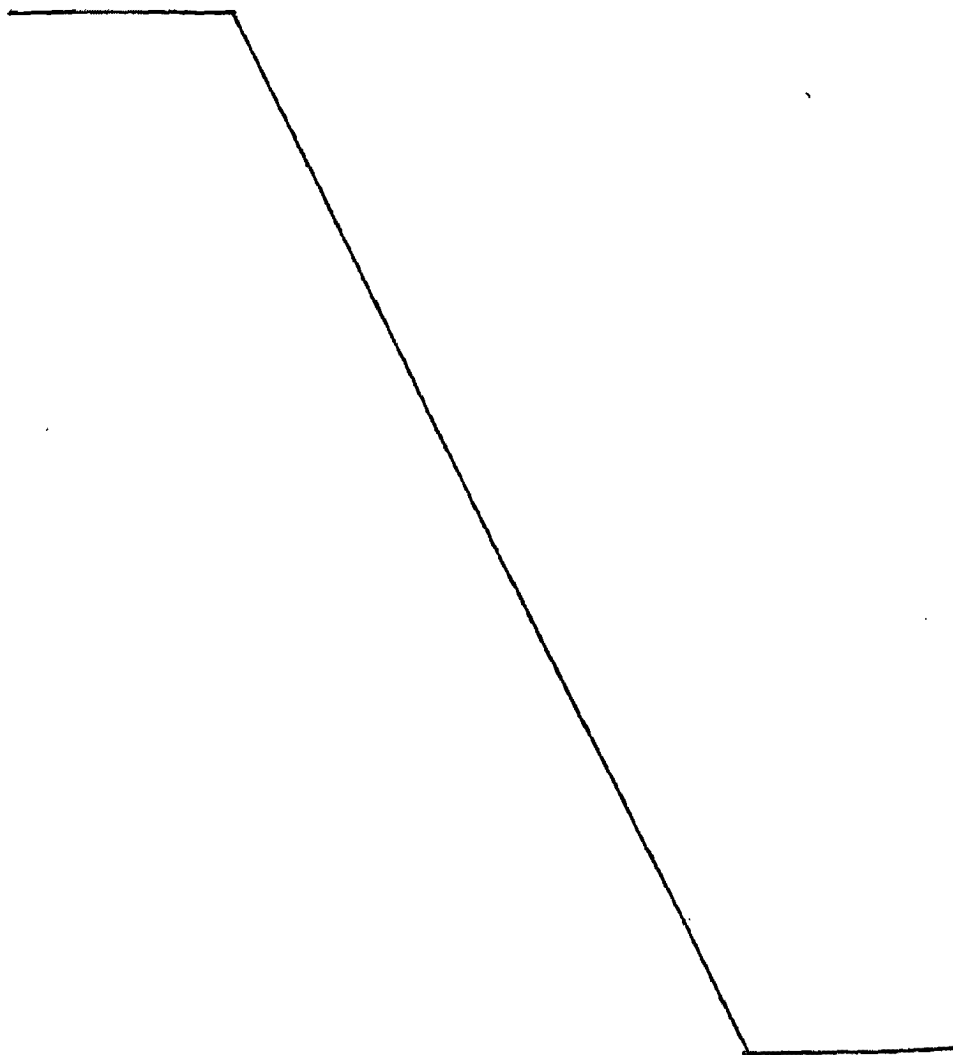




TABLA III

282551

Nº	Material de partida	Agente de acilación	Matiz del colorante acilado sobre las fibras de poliéster
1		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	anaranjado
2	"		"
3		"	"
4	"	$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	"



16 NOV. 1962

282571

Nº	Material de partida	Agente de acilación	Matiz del colorante acilado sobre las fibras de poliéster
5		ClCOOC ₂ H ₅	anaranjado
6	"	C ₆ H ₅ COCl	"
7		"	"
8	"	C ₆ H ₅ SO ₂ Cl	"
9	"	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCl	"



16 NOV.

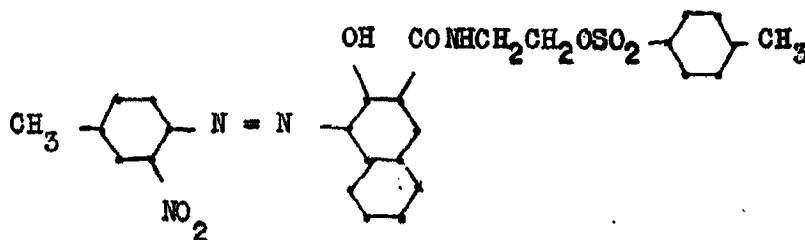
EJEMPLO 5.

28255

5. Se calientan a 110-120°, durante 8 horas, 4 partes de beta-hidroxiethylamida del ácido 1-(2'-nitro-4'-metilfenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico en 200 partes de dioxano con 25 partes de cloruro p-toluensulfónico y 5 partes de acetato sódico anhidro. Después del enfriamiento, la mezcla reaccional se combina con 100 partes de alcohol etílico y 500 partes de agua. El precipitado rojo que se deposita es separado por succión, lavado con alcohol metílico y luego con agua y secado en vacío a 60-70°. El colorante constituye un polvo rojo y corresponde a la fórmula

10.

15.



20.

Un preparado tintóreo que se ha molido con un dispersante sintético y que contiene en distribución fina el colorante obtenido, tiñe, en dispersión acuosa y eventualmente en presencia de imbibidores, las fibras de poliéster, con agotamiento profundo del baño tintóreo, en tonos rojos escarlatas puros. Las tinturas son sólidas al lavado, al frote y a la sublimación.

25.

Si en este ejemplo se emplean, en lugar de las 4 partes del material de partida y procediendo de la misma manera en todo lo demás, 5 partes de beta-hidroxiethylamida del ácido 1-(2'-cloro-4'-nitro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-

30.



287551

5. 3-carboxílico, 3 partes de beta-hidroxi-etilamida del ácido 1-(4'-nitro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico, 4 partes de gamma-hidroxi-propilamida del ácido 1-(2',4'-dicianfenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico o 4 partes de gamma-hidroxi-propilamida del ácido 1-(2',4'-dinitro-6'-cloro-fenilazo)-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico, se obtienen colorantes de propiedades equivalentes.

E J E M P L O 6.

10. Se dispersan en 4000 partes de agua 3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 3. A esta dispersión se añaden 20 partes de sal sódica de o-fenilfenol y 20 partes de fosfato diamónico y se tiñen 100 partes de hilo de poliéster tereftálico a 95-98%. El baño tintóreo queda profundamente agotado. Se enjuaga la tintura y se la trata finalmente con lejía sódica diluida y un dispersante. Se obtiene así una tintura anaranjada pura, sólida al frote, a la sublimación y a la luz.

15. Si en este ejemplo se reemplazan las 100 partes de hilo de poliéster por 100 partes de tejido de triacetato de celulosa, se tiñe en las condiciones indicadas y se enjuaga a continuación con agua, se obtiene una tintura anaranjada de muy buenas propiedades de solidez.

20.

E J E M P L O 7.

25. En un aparato de estampación se suspenden finalmente en 2000 partes de agua que contienen 4 partes de un

30.



282551 16 NOV. 1962

5. dispersante sintético, 2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 4. Con ácido acético se ajusta a 6-6,5 el pH del baño tintóreo. Se introducen entonces a 50° 100 partes de tejido de poliéster tereftálico, se calienta en el curso de 30 minutos hasta 130-135° y se tiñe durante 50 minutos a esta temperatura. El baño tintóreo queda así muy bien aprovechado. A continuación se enjuaga la tintura con agua, se le enjabona y se le seca. Se obtiene en estas condiciones una tintura anaranjada, sólida al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.
- 10.

Los colorantes que se describen en los otros ejemplos dan, por este procedimiento, tinturas de calidad equiparable.

15. EJEMPLO 8.

- Se impregna en un fular, a 40°, tejido de tereftalato de poliglicol (como el "Daoron" de la casa E.J. Du Pont de Nemours, de Wilmington, Delaware, Estados Unidos), con un baño de la composición siguiente:
- 20.

- 20 partes del colorante obtenido según el ejemplo 4, dispersado finamente en
25. 7,5 partes de alginato sódico
- 20 partes de trietanolamina
- 20 partes de éter poliglicólico de octilfenol y
- 900 partes de agua.

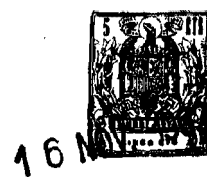
30. El tejido, exprimido hasta el 100%, se seca a



100° y luego se fija durante 30 segundos a una temperatura de 210°. El género teñido se enjuaga con agua, se enjabona y se seca. En estas condiciones se obtiene una tintura anaranjada, sólida al lavado, al frote, a la luz y a la sublimación.

5.

Los colorantes descritos en los otros ejemplos dan, por este procedimiento, tinturas de calidad equiparable.



NOTA

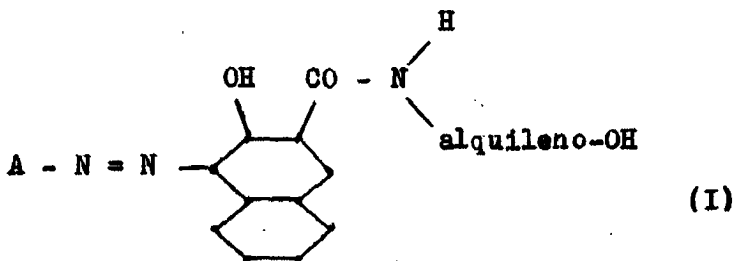
282551

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 13360/61 del 17 de Noviembre de 1.961.

5.

1. Procedimiento para preparar colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general I

10.



15.

en la que

20.

A significa un radical fenilo que contiene, en posición orto o para respecto al grupo azoico, por lo menos un substituyente electrófilo, que no se disocia en agua de modo ácido, y

25.

"alquileno" significa un radical de alquileno inferior, con un agente de coacción, para formar un éster de la fór-



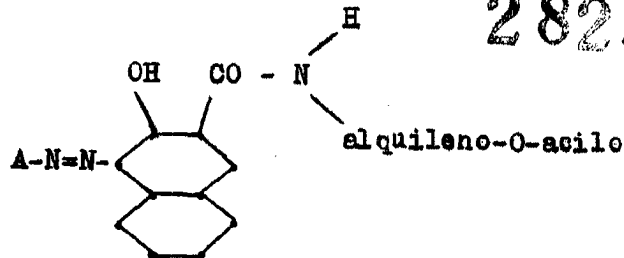
16

2

mula II

282551

5.



10.

en la que

A y "alquileno" tienen el significado expuesto en la fórmula I y

15.

"acilo" significa el radical ácido del agente de acilación.

20.

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un compuesto de la fórmula general I en la que A significa un radical fenilo, que contiene, en posición orto y para respecto al grupo azoico, sustituyentes electrófilos, que no se disocian en agua de modo ácido.

25.

3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un compuesto de la fórmula I en la que A significa un radical 2,4-dinitrofenilo o un radical 2-ciano-4-nitro-fenilo.

30.

4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de teñir material textil sintético hidrofobo con los colorantes in-



16 N

282551

dicados.

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el empleo de material textil a base de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcohol polivalentes.
6. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el empleo de material textil a base de triacetato de celulosa.
10. 7. Procedimiento para preparar colorantes azoicos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Noviembre de 1.962

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS
P. P.